

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

J1040 U.S. PTO
10/07/886
02/20/02



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03197484 A**

(43) Date of publication of application: **28.08.91**

(51) Int. Cl

C07F 7/08

(21) Application number: **01339792**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **27.12.89**

(72) Inventor: **YAMAMOTO YASUSHI
MATSUDA TAKASHI**

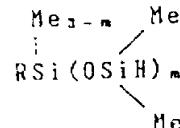
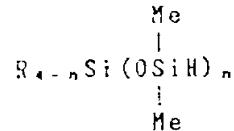
(54) PRODUCTION OF HYDROGENSILOXANE

(57) Abstract

PURPOSE: To industrially and advantageously obtain the subject compound by reacting chlorosilane with 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiloxane in the presence of water and an acid at a specific temperature.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I or II (R is halogenated hydrocarbon, fluorine-substituted ether, etc.; Me is methyl; (n) is 1-3; (m) is 1 or 2) is made to react with 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiloxane in the presence of an aqueous solution of an acid composed of water in a molar amount of 1-3 times based on Cl in the chlorosilane and concentrated hydrochloric acid in an amount of 1-3 times based on the water at 230°C (preferably 0-20°C) for 3-6hr to afford the objective compound expressed by formula III or IV.

COPYRIGHT. (C)1991,JPO&Japio



I

II

III

IV

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-197484

⑬ Int. Cl.

C 07 F 7/08

識別記号

庁内整理番号

Y 8018-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全36頁)

⑭ 発明の名称 水素シロキサンの製造方法

⑮ 特 願 平1-339792

⑯ 出 願 平1(1989)12月27日

⑭ 発明者 山 本 靖 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコーン電子材料技術研究所内

⑭ 発明者 松 田 高 至 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
 シリコーン電子材料技術研究所内

⑭ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑭ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

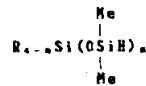
明細書

1. 発明の名称

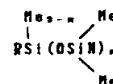
水素シロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式、



あるいは、



前記式中、

Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、
 フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の
 炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに
 同一でも異なっていてもよく、

Meは、メチル基を示し、

nは、1乃至3の整数を示し、

mは、1または2の整数を示す、

で表される水素シロキサンの製造方法であって、

下記一般式、



あるいは、

(前記式中、R、Me、及びmは、前述した意味
 を表す、)で表されるクロルシランと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを、酸の存在下で30℃以下
 の温度で反応させることを特徴とする方法。

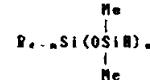
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

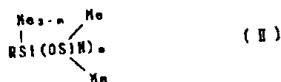
本発明は、特定の化学構造を有する水素シロキサンの製造方法に関する。

(従来技術)

下記一般式、



あるいは、



前記式中、

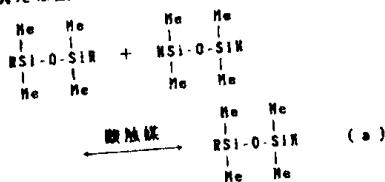
Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、
フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の
炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに
同一でも異なっていてもよく、

Meは、メチル基を示し、

nは、1乃至3の整数を示し、

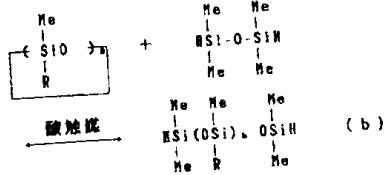
mは、1または2の整数を示す、

で表される水素シロキサンの製造方法として、シ
ロキサンの酸平衡による方法及びクロロシランの
共加水分解による方法が、従来公知である。
例えば酸平衡によるものとして、下記反応式、



3

で表されるシロキサン化合物の平衡反応により、
前記式(II)のm-1の水素シロキサンを製
造する方法が知られており、また前記式(II)
のm-2の水素シロキサンを、下記反応式、



(式中、nは3または4、

bは1以上の整数である)

で表されるシロキサン化合物の平衡反応により製
造する方法が知られている。

またクロロシランの共加水分解による方法とし
ては、 $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$ 及び $\text{RSi}(\text{Me})_2\text{Cl}$ で表されるク
ロロシランの混合物を、共加水分解する方法が下
記の文献に記載されている。

(イ) 米国特許第2,877,255号明細書。

(ロ) 米国特許第2,877,256号明細書。

(ハ) R.Okawara, 工業化学雑誌, 60, 1398(1957)。

4

(二) R.Okawara, H.Sakiyama, Bull.Chem.Japan,
29-236(1956).

(発明が解決しようとする問題点)

然しながら、前記反応式(a)の平衡反応を利
用した製造方法では、原料のジシロキサンが残存
し、収率がかなり低く、また前記反応式(b)の
平衡反応を利用した製造方法では、數々が2以上
のポリシロキサンが副生し、目的とするトリシロ
キサンの収率は、必ずしも満足しうるものではな
い。

更に、前記文献に記載されたクロロシランの共
加水分解による製造方法は、有機基Rの種類によ
っては、 $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$ が複数個結合した水素シロキ
サンが副生するという問題がある。

従って本発明の目的は、副生物の形成が有効に
抑制され、極めて高い収率で前記一般式(I)あ
るいは(II)で表される水素シロキサンを製造す
ることが可能な方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の製造方法は、下記一般式、



あるいは、

(前記式中、R、Me、及びmは、前述した意味
を表す。)

で表されるクロロシランと、1,1,3,3-テトラメチ
ル-1,3-ジシロキサンとを、酸の存在下で30°C以
下の温度で反応させることにより、前記一般式
(I)あるいは(II)で表される水素シロキサン

を製造するものである。

即ち、上記のような手段を採用することにより、
クロロシランの加水分解により生成するシラノー
ルと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン
との反応が極めて速やかに進行して目的とする水
素シロキサンが得られ、この結果として、シラノー
ル間での縮合反応や生成した水素シロキサンの
平衡反応が有効に阻害され、該水素シロキサンが
極めて高い収率で得られるのである。

原料化合物

5

本発明においては、上述した通り、出発原料化合物としてクロロシラン及び1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを使用する。

このクロロシランは、前記一般式(Ⅲ)あるいは(Ⅳ)、即ち、



(Ⅲ)

あるいは、



(Ⅳ)

で表されるものである。

上記一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)において、nは1乃至3の整数であり、mは1または2の整数である。

更に基Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに同一でも異なっていてもよく、具体的には、次のものを例示することが出来る。

炭素数2以上の炭化水素基として、エチル、ブロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデ

シルテトラデシル、ベンクダデシル等の脂肪族炭化水素基；シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル等の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチル、o-メチルフェニル、m-メチルフェニル、p-メチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル等の芳香族系炭化水素基等。

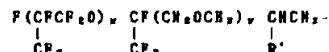
ハロゲン化炭化水素基として、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基及び一般式、



(式中、nは1,2,3,4,6,8の何れかの整数)

で表される基等。

フッ素置換エーテル基として、一般式、



(式中、xは1乃至3の整数、yは0または1の整数、Fは水素原子またはメチル基)

で表されるフッ素置換ポリエーテル基等。

本発明において、上述したクロロシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとは、該クロロシラン中の塩素原子に対して、該ジシロキサン中の単位 $RSi(Me)_2O_{1-x}R'$ が、1~5モル倍、好ましくは1.2~1.5モル倍の割合で使用されるのが好適である。

反応

クロロシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとの反応は、酸の存在下で行われる。

この酸としては、種々の無機の水溶液が用いられるが、特に塩酸が好適である。用いる酸の量は、クロロシランの加水分解により生成したシラノールと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとの縮合反応の触媒として有効に作用する限りにおいて特に制限はないが、一般的には、クロロシラン中の塩素原子に対して1~3モルの水と、この水に対して1~3重量倍の濃塩酸とからなる量の酸水溶液を用いるのがよい。

またこの反応は、30℃以下、好ましくは0乃至

20℃の温度で行うことが必要である。反応温度が20℃を越えると、クロロシランの加水分解により生成したシラノール同士が縮合してポリシロキサンを副生したり、あるいは生成した水素シロキサンの平衡反応を生じる等の副反応が発生し、収率が低下する。

反応は、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンと酸水溶液との混合物に、前述したクロロシランを滴下することによりおこなわれる。滴下速度は、クロロシラン同士の縮合反応が抑えられる程度に十分低いものであれば特に制限されるものではなく、原料のクロロシランの置換基Rの種類に応じて適宜調節すればよいが、生産性を考慮すれば、通常3~6時間の範囲とすることが好適である。クロロシランを一度に前記混合液に加えたりすると、クロロシランの加水分解により生成したシラノール同士の縮合が多く発生し、目的とする水素シロキサンの収率が低下する場合がある。

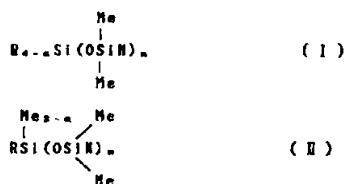
また本発明においては、上記反応の実施に際して、塩化水素や水素シロキサン等に対して非反応

性の非水溶性有機溶媒を使用することも可能であるが、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン並びに生成する水素シロキサンが溶剤としての役割を果たすため、特にこのような有機溶媒を用いる必要はない。むしろ有機溶媒の使用は、反応後の廃溶剤の処理、資源節約等の面で不利となる場合がある。

また従来の方法では、加水分解の速度を増大させるために、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を用いる方法が採用されているが、本発明方法では、その反応速度が十分に遅く、この様な水溶性有機溶剤を使用する必要はない。

水素シロキサン

反応終了後は、常法の精製処理を行うことにより、前記一般式(Ⅰ)あるいは(Ⅱ)、即ち、

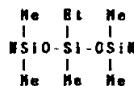


1 1

保った。攪拌を十分行いながら、メチルエチルジクロロシラン114gを4時間かけて滴下した。滴下中、底蓋を系内に挿し、生成するHClを系外に除くとともに、塩化水素の蒸発熱を利用して、反応系を10℃以下に保った。

滴下終了後、反応混合物が20℃以下の温度に保たれるように、200mlの水を加えた。この有機層について、水洗2回、 NaHCO_3 水(5%)での洗浄を2回、更に水洗5回を繰り返した後、 Na_2SO_4 で乾燥を行ない、減圧蒸留を行った。

65~66℃/50mmHgの留分として、1,1,3,5,5-ペンタメチル-5-エチル-1,3,5-トリシロキサン



(式中、Meはメチル基、Etはエチル基を示す、以下同じ。)

が、71%の収率で得られた。また得られた水素シロキサンの赤外吸収スペクトルを第1図に示した。

尚、ガスクロマトグラフィー (SG-30, 10% 3eカ

(式中、R_{2-n}は、前述した意味を有する)で表される水素シロキサンが、高い収率で得られる。即ち、一般式(Ⅲ)のクロルシランを用いると、前記(Ⅰ)式の水素シランが得られ、一般式(Ⅳ)のクロルシランを用いると、前記(Ⅱ)式の水素シランが得られる。

この水素シロキサンのうち、n=1のものは、ケイ素-水素結合の反応性を活用して、樹脂の改質剤として有効に使用され、また有機基Rとしてフッ素原子を含むものを有しているものは、フッ素の有する優れた界面特性、耐熱性、耐薬品性等を相手の基質に付与することができる。さらに、n=2または3のものは、ケイ素-水素結合の反応性を利用して、樹脂、ゴム等の架橋剤、加硫促進剤等の用途に適用される。

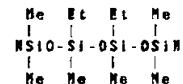
(実施例)

実施例1

1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン134g(1.0モル)、水30g及び濃塩酸80gを、4つロフラスコに仕込み、氷水で冷却し、5~10℃に

1 2

ラム)の測定により、1,1,3,5,7,7-ヘキサメチル-3,5-ジエチル-1,3,5,7-テトラシロキサン、



が7%生成していることが認められたが、それ以上の長鎖シロキサンの生成は認められなかった。

実施例2~12

実施例1に従って、一般式(IV)で表される種々のクロルシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを反応させ、水素シロキサンを得た(実施例2~12)。また一般式(Ⅲ)で表される種々のクロルシランを使用して、同様に水素シロキサンを得た(実施例13~18)。

得られた水素シロキサンの収率、構造等を第1表、第2表に示すとともに、その赤外吸収スペクトルを第2図~第18図に示す。

1 3

1 4

第 1 表 $\begin{array}{c} \text{Me}-\text{n}-\text{Me} \\ | \\ \text{RSi}(\text{OSiR})_n \end{array}$ の合成

実施例 No.	R	M e	m	收率 (%)	沸点 (°C/mmHg)
2	i-Bu	Me, -	2	76	82~84 / 30
3	Ph	Me, -	2	84	76~78 / 3
4	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_3$	Me, -	2	85	79~80 / 57
5	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2$	Me, Me	1	90	65 / 20
6	$\text{C}_4\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$	Me, -	2	87	65~66 / 5
7	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$	Me, Me	1	88	81~82 / 11
8	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$	Me, Me	1	87	76~78 / 3
9	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CN}$	Me, -	2	93	92~94 / 4
10	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{F}_{13}\text{OCFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	92	73~75 / 5
11	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CFCF}_2\text{O})_2\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	90	100~103 / 5
12	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CFCF}_2\text{O})_2\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	89	112~115 / 3

* Bnはブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

15

第 2 表 $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{R}-\text{Si}(\text{OSiR})_n \\ | \\ \text{Me} \end{array}$ の合成

実施例 No.	R	n	收率 (%)	沸点 (°C/mmHg)
13	$n\text{-C}_4\text{H}_9$, -	3	85	81~83 / 3
14	Ph, Ph	2	87	121~123 / 2.4×10^{-4}
15	Ph, -	3	87	90~91 / 2
16	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$, -	3	85	103~104 / 3.5
17	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{C}_5\text{F}_{13}\text{OCFCN-CH}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$, -	3	91	102~104 / 15
18	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CFCF}_2\text{O})_2\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$, -	3	89	101 / 4

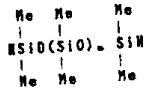
* Phはフェニル基を示す。

16

比較例1

ジメチルクロロシラン(0.8モル)を、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン(1.0モル)、水(30g)及び濃塩酸(80g)の混合物中に滴下して、5~10℃で加水分解を行った。

得られた水素シロキサンは、次の通りである。



n	収率(%)	
1	26	
2	27	
3	7	

この結果から明かな通り、ジメチルジクロロシランが縮合したタイプ($n \geq 2$)の生成物が、相当量副生することが確認された。

(発明の効果)

本発明の製造方法によれば、出発原料であるク

ロロシランが縮合したポリシロキサンの副生が殆どなく、高い収率で、目的とする水素シロキサンが得られる。

また、現在工業的には、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを原料としてジメチルクロロシランが製造されているから、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを用いる本発明は、ジメチルクロロシランを使用する従来法に比べて、工業的に極めて有利である。

4. 図面の簡単な説明

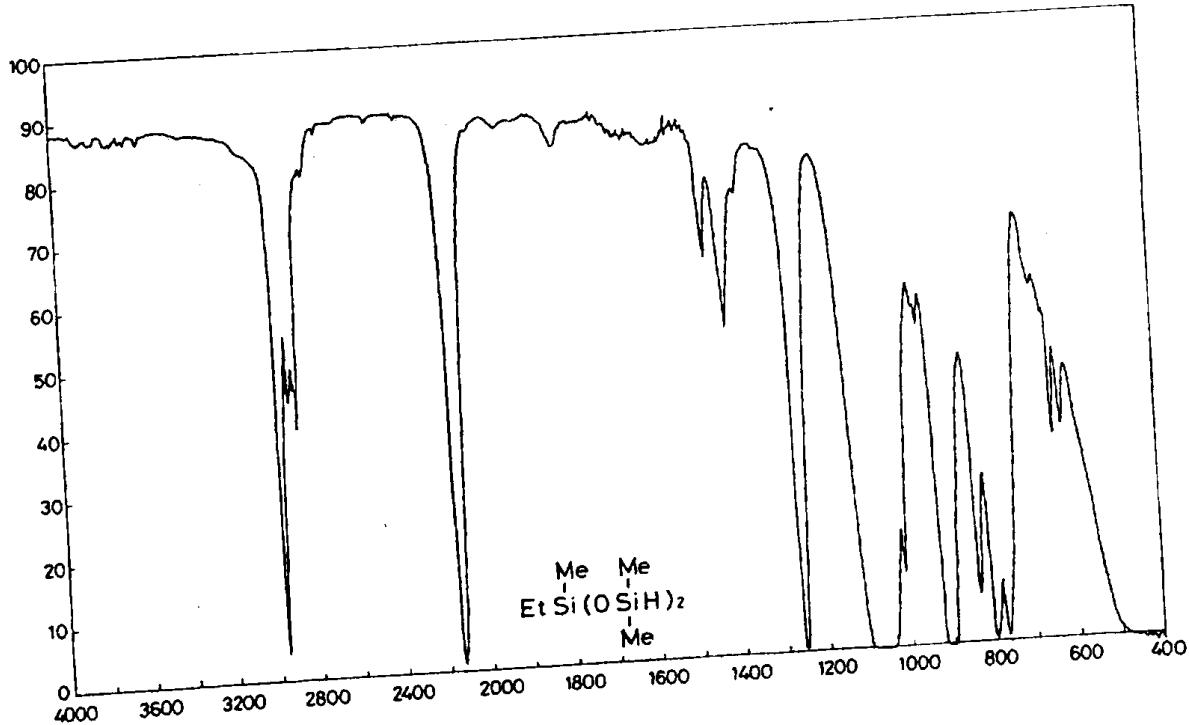
第1図~第18図は、実施例1~18で得られた水素シロキサンの赤外線吸収スペクトルである。

代理人弁理士 岩見谷 国志

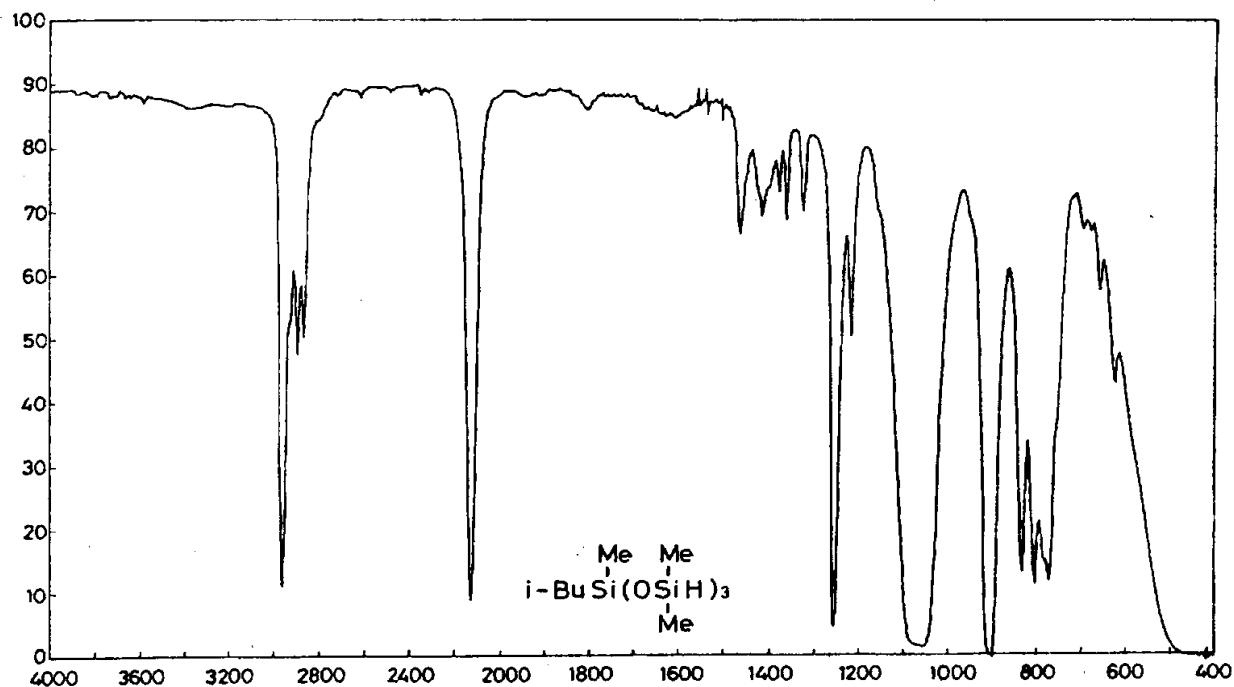
18

17

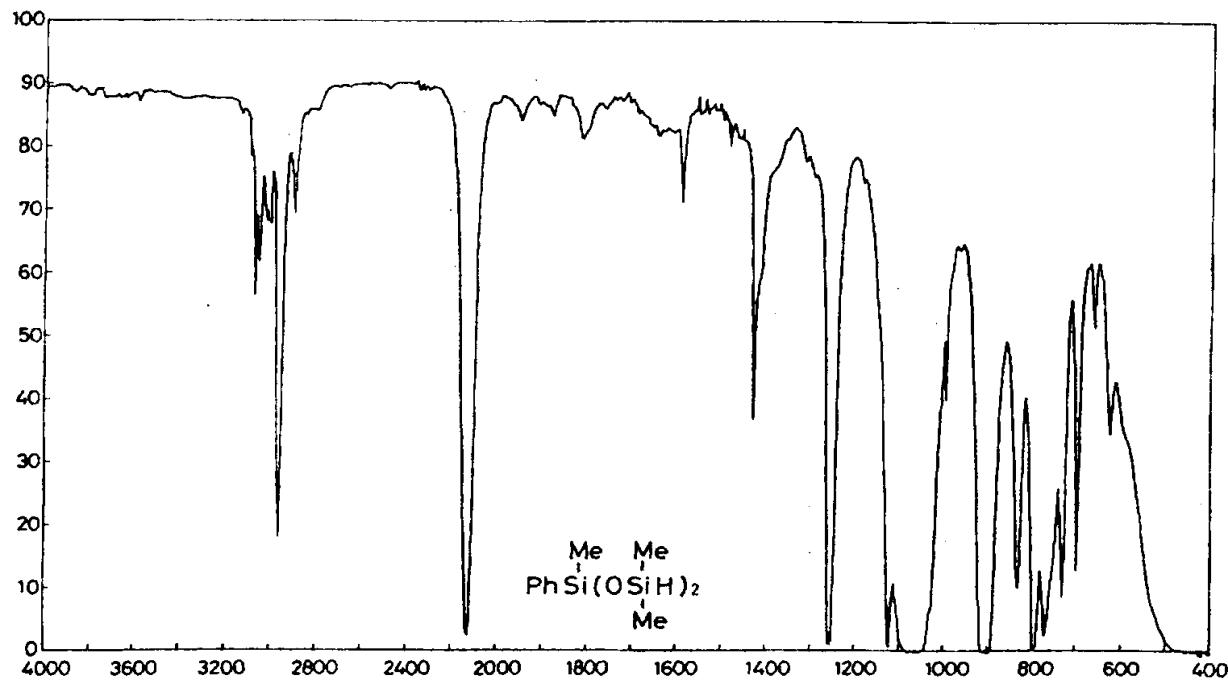
第1図



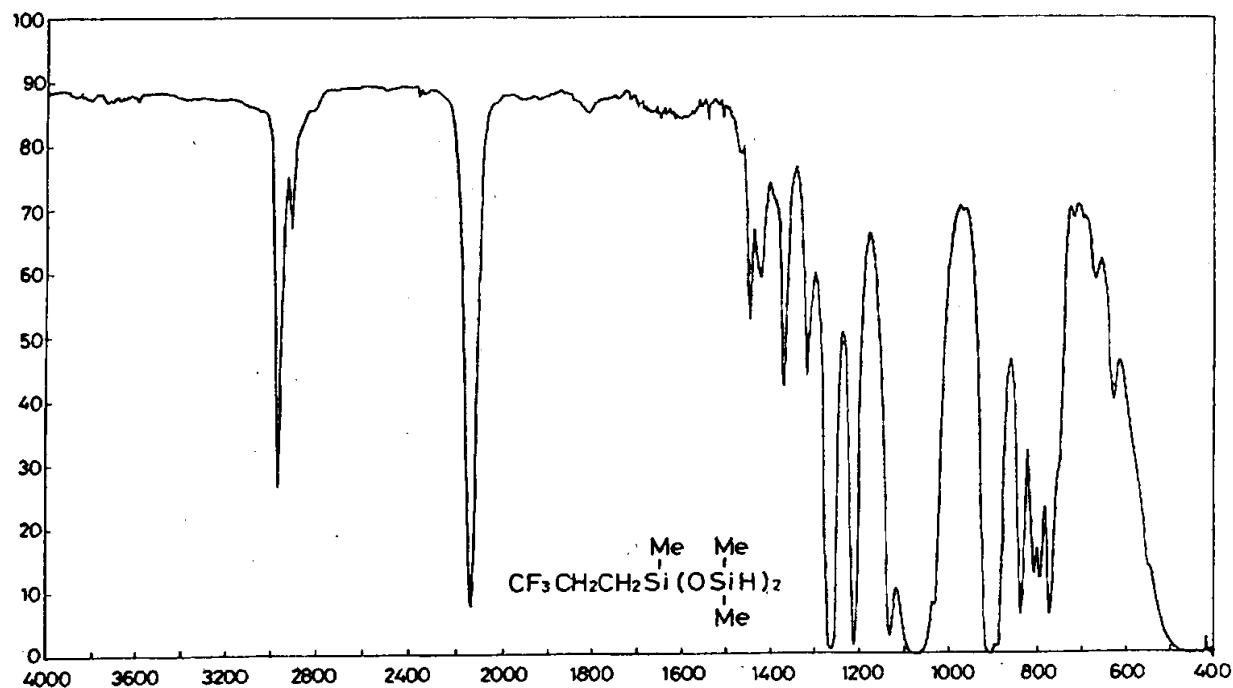
第 2 図



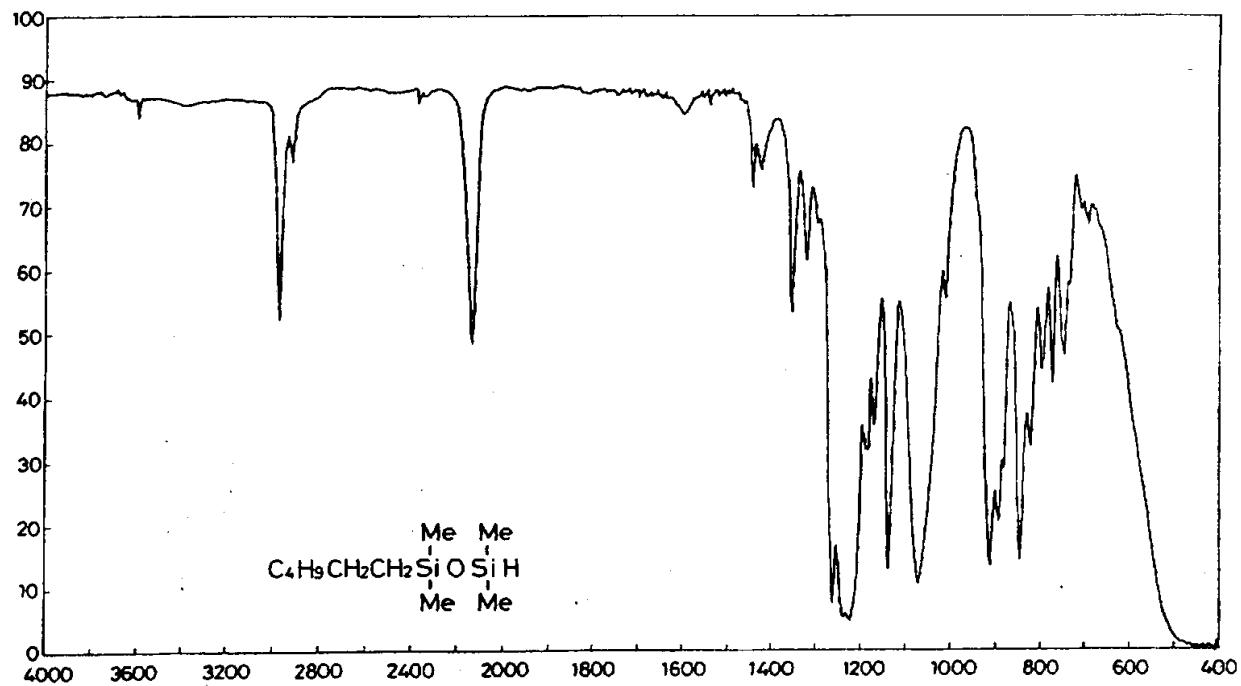
第 3 図



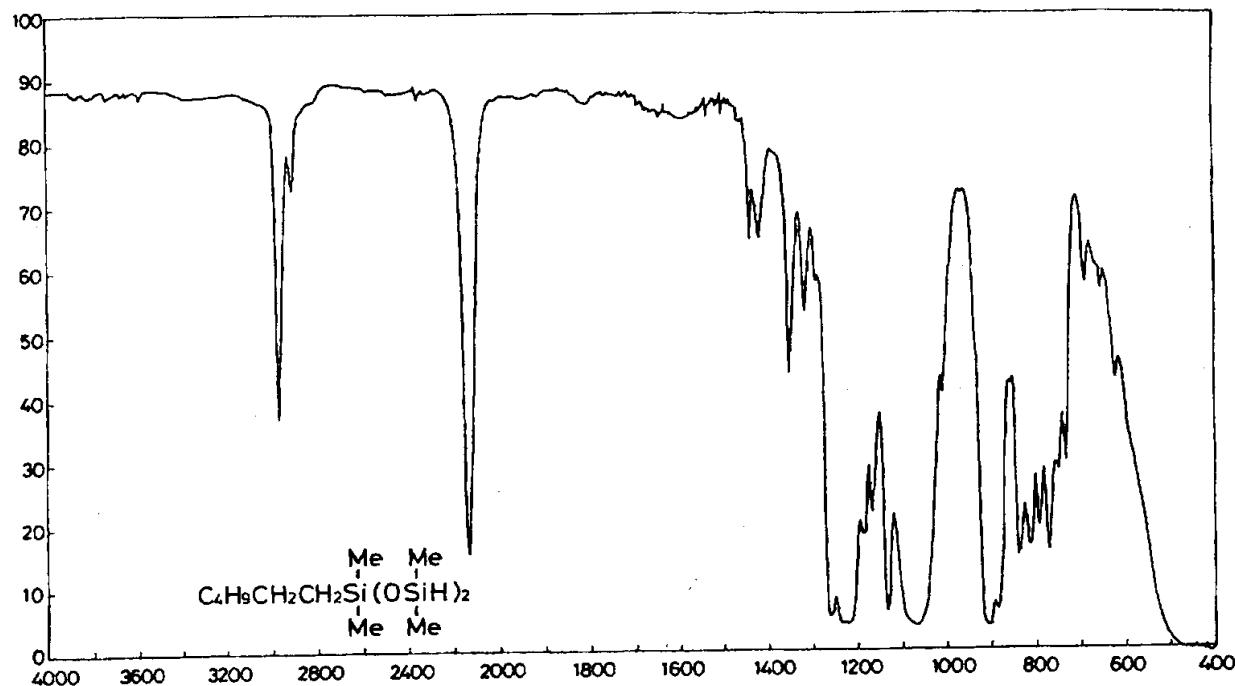
第 4 図



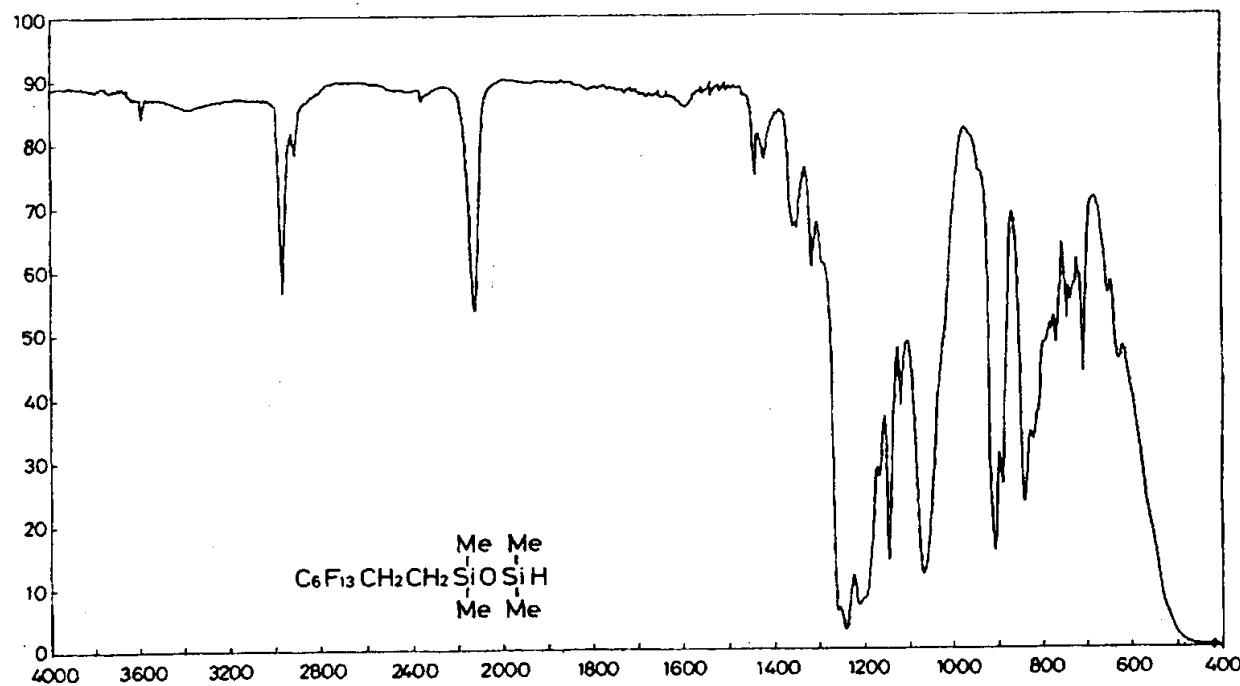
第 5 図



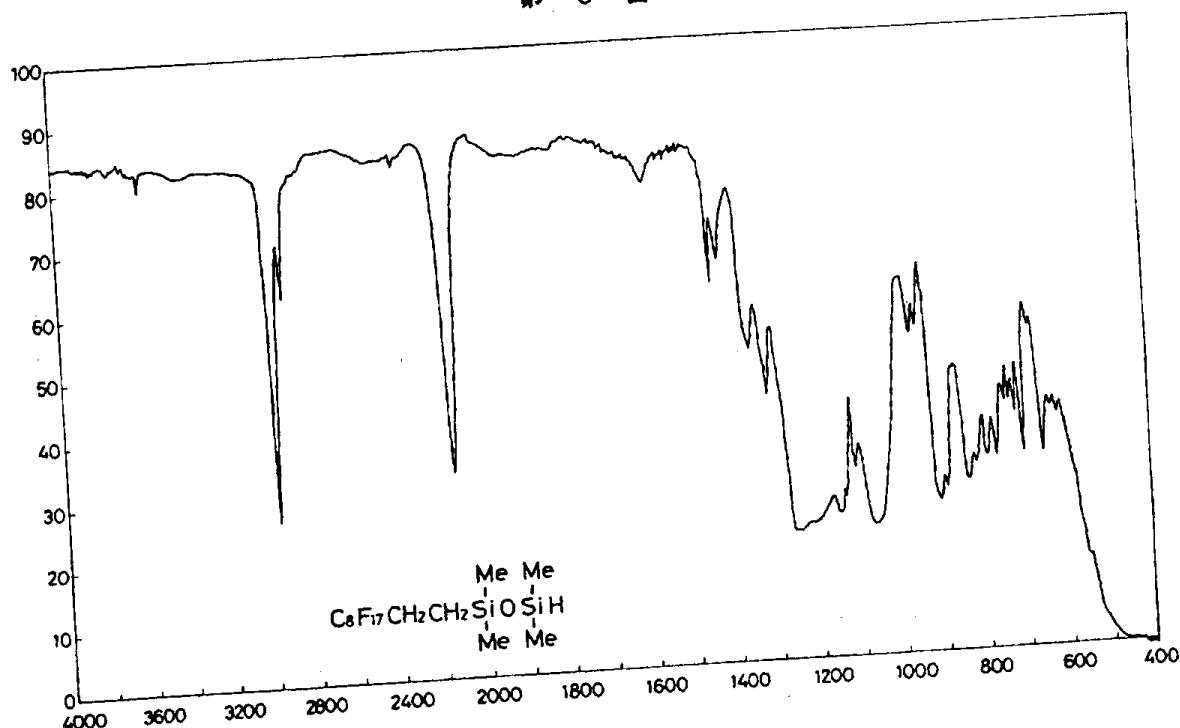
第 6 図



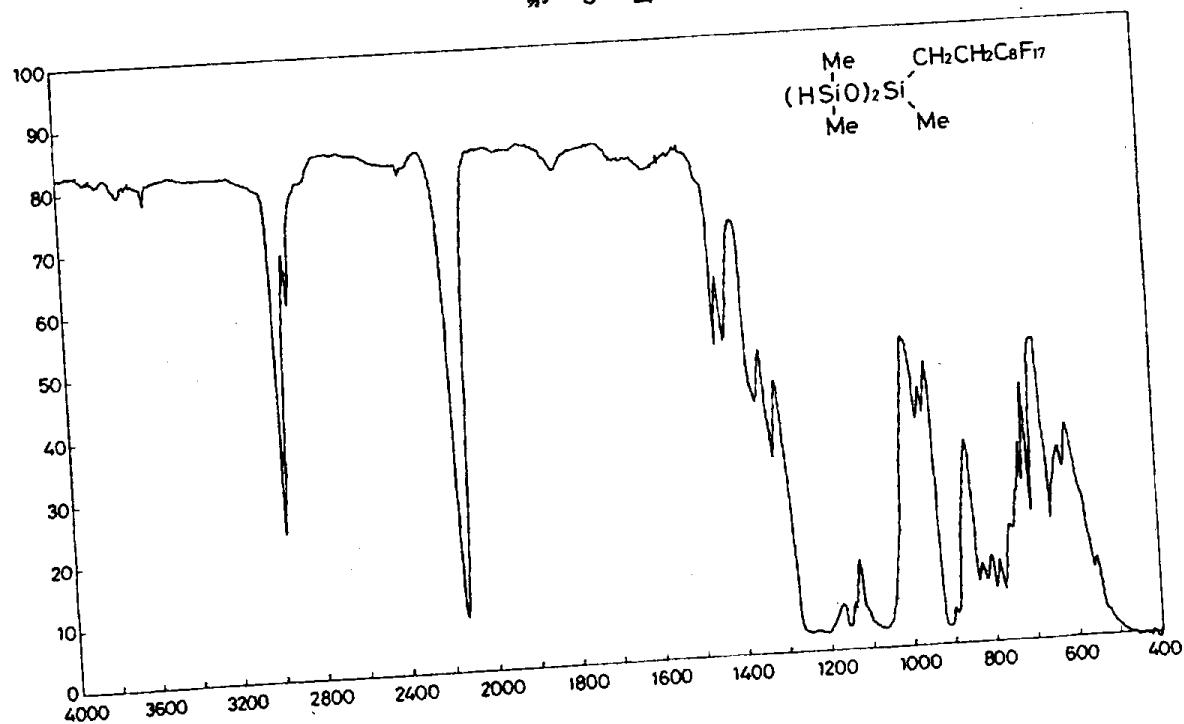
第 7 図



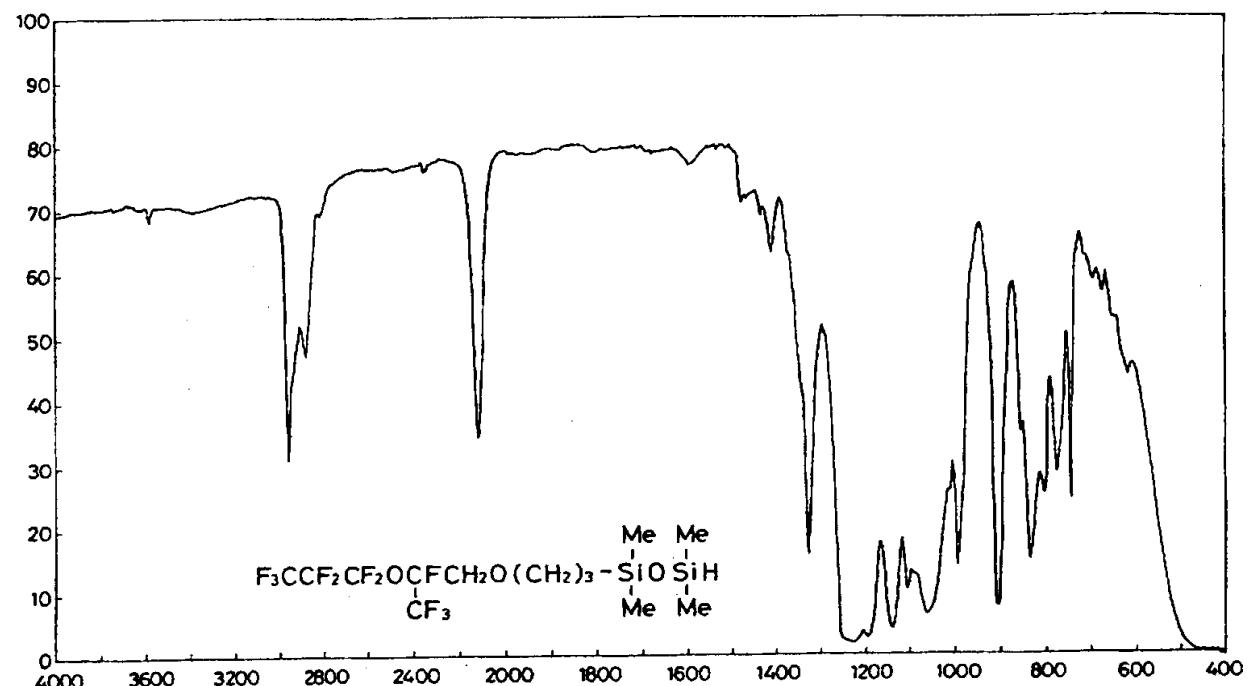
第 8 図



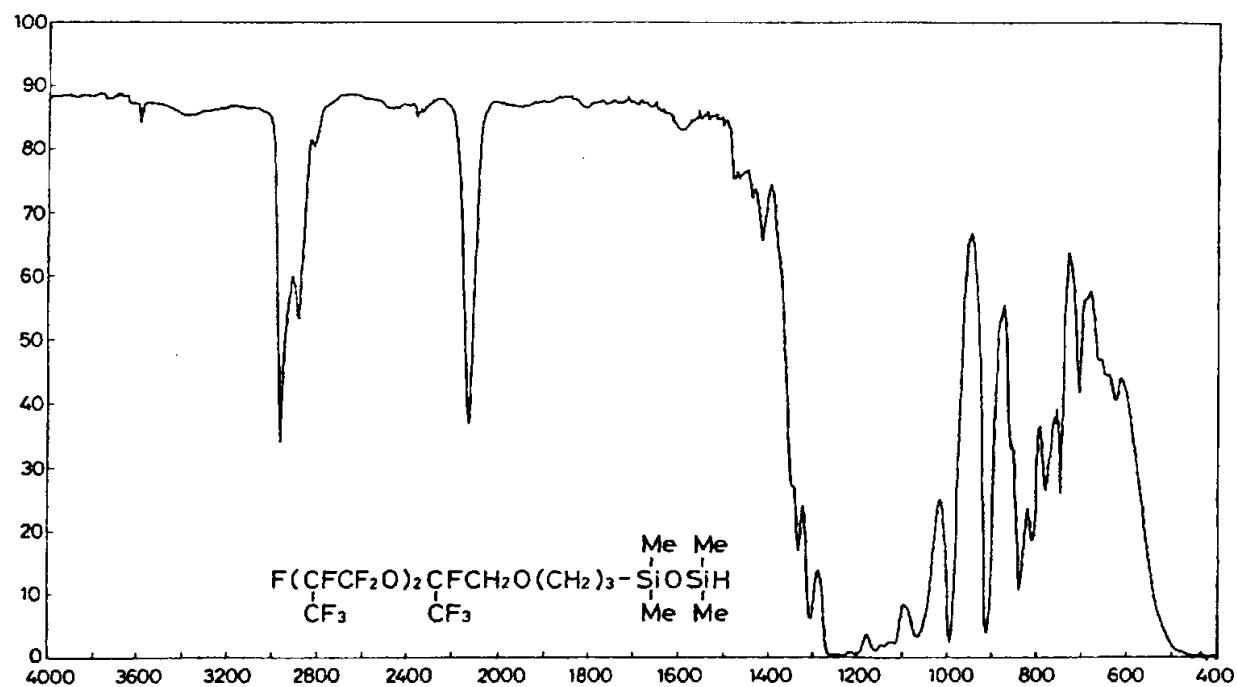
第 9 図



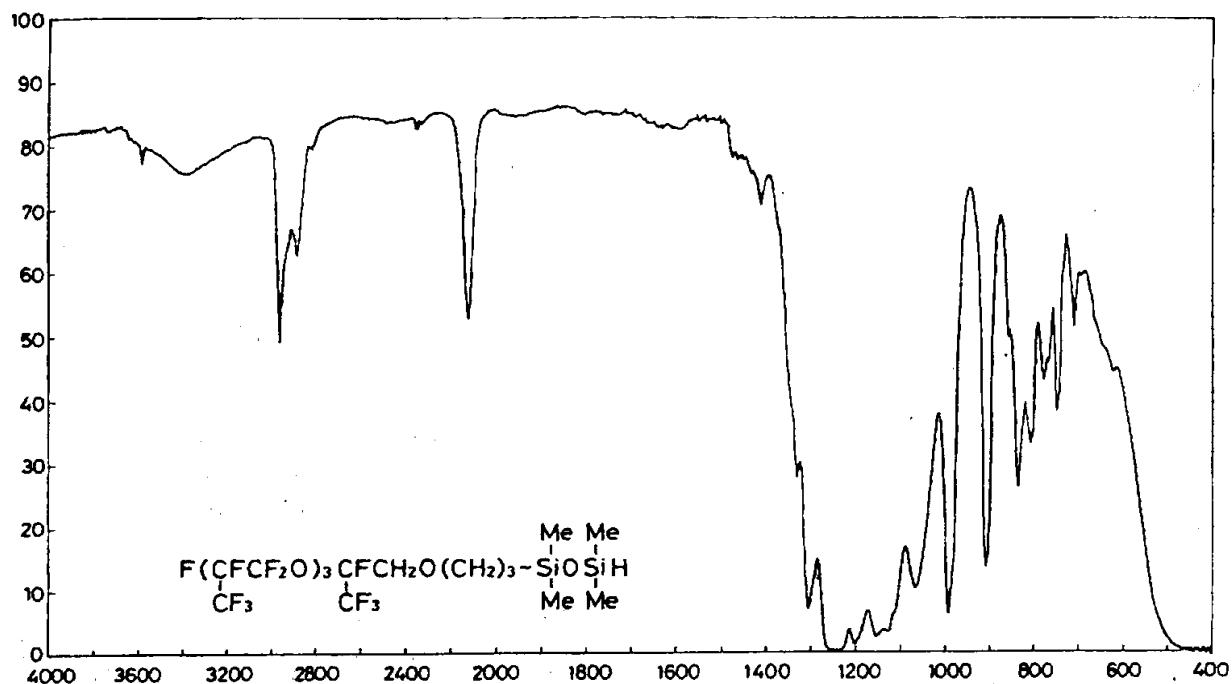
第 10 図



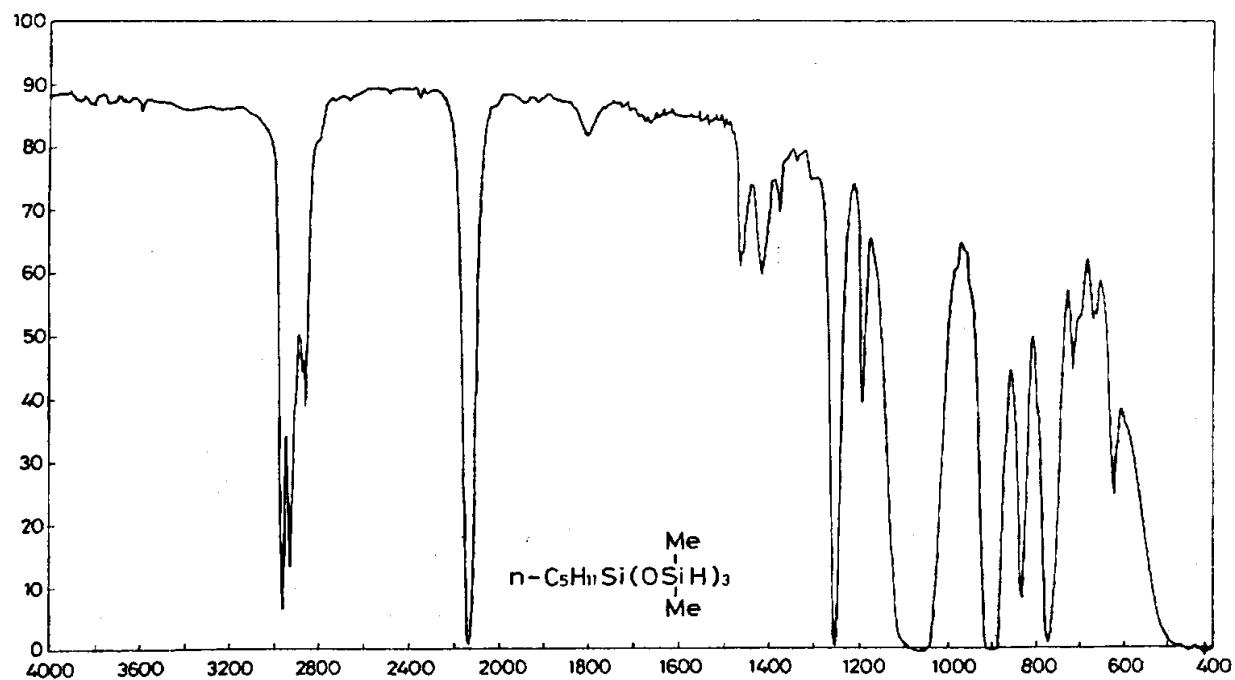
第 11 図



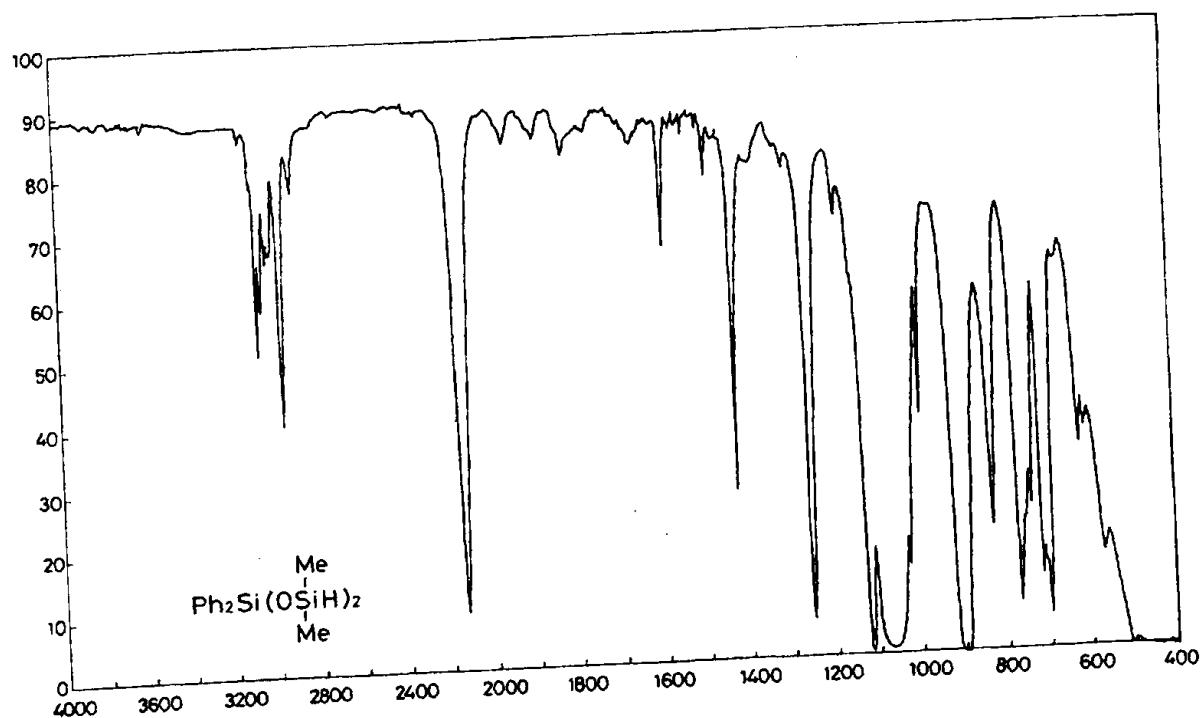
第 12 図



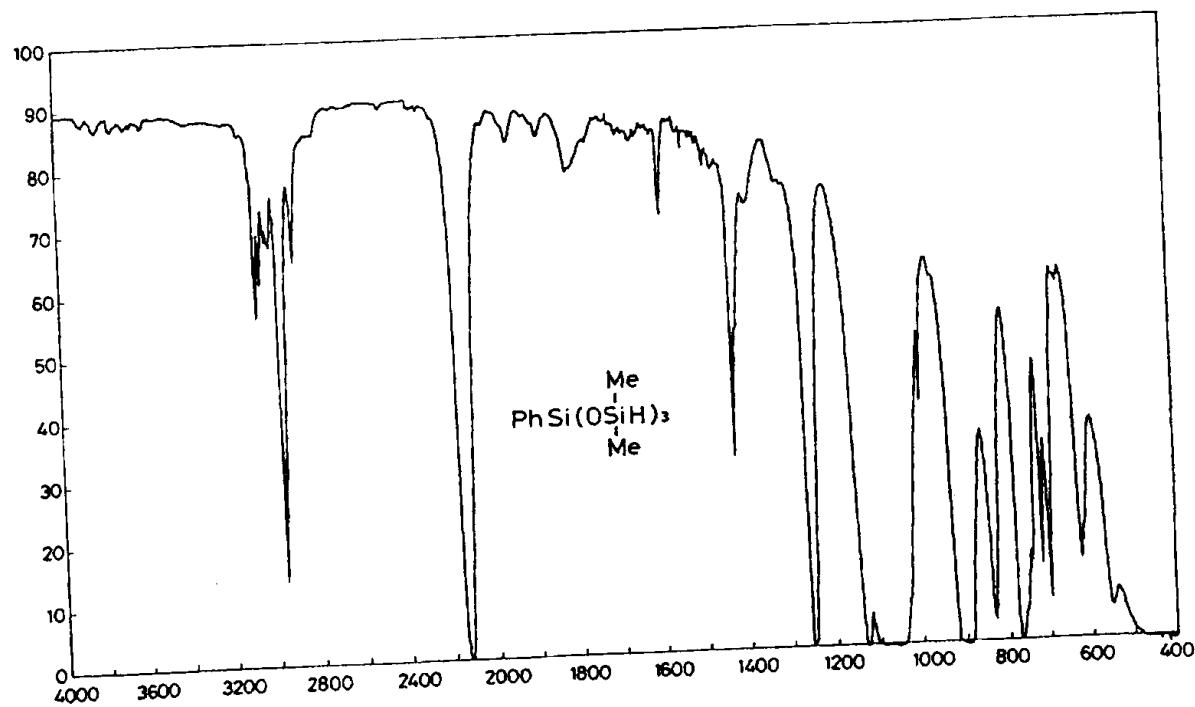
第 13 図



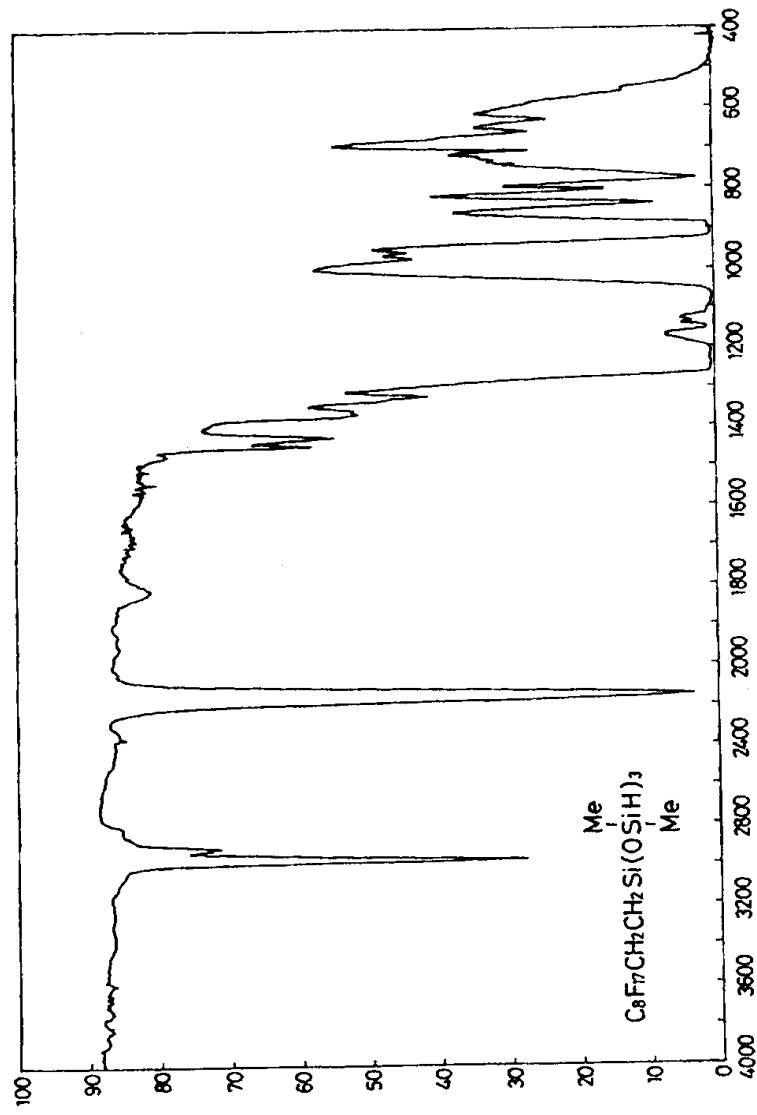
第 14 図



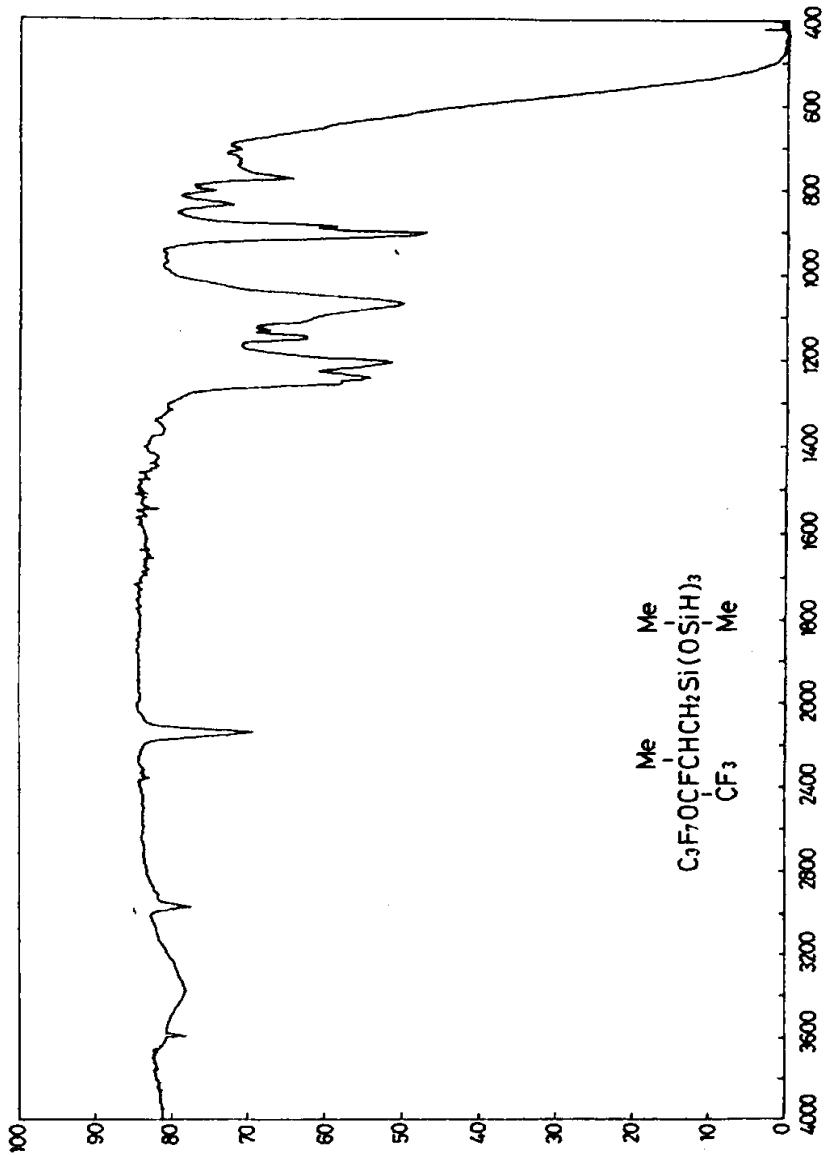
第 15 図



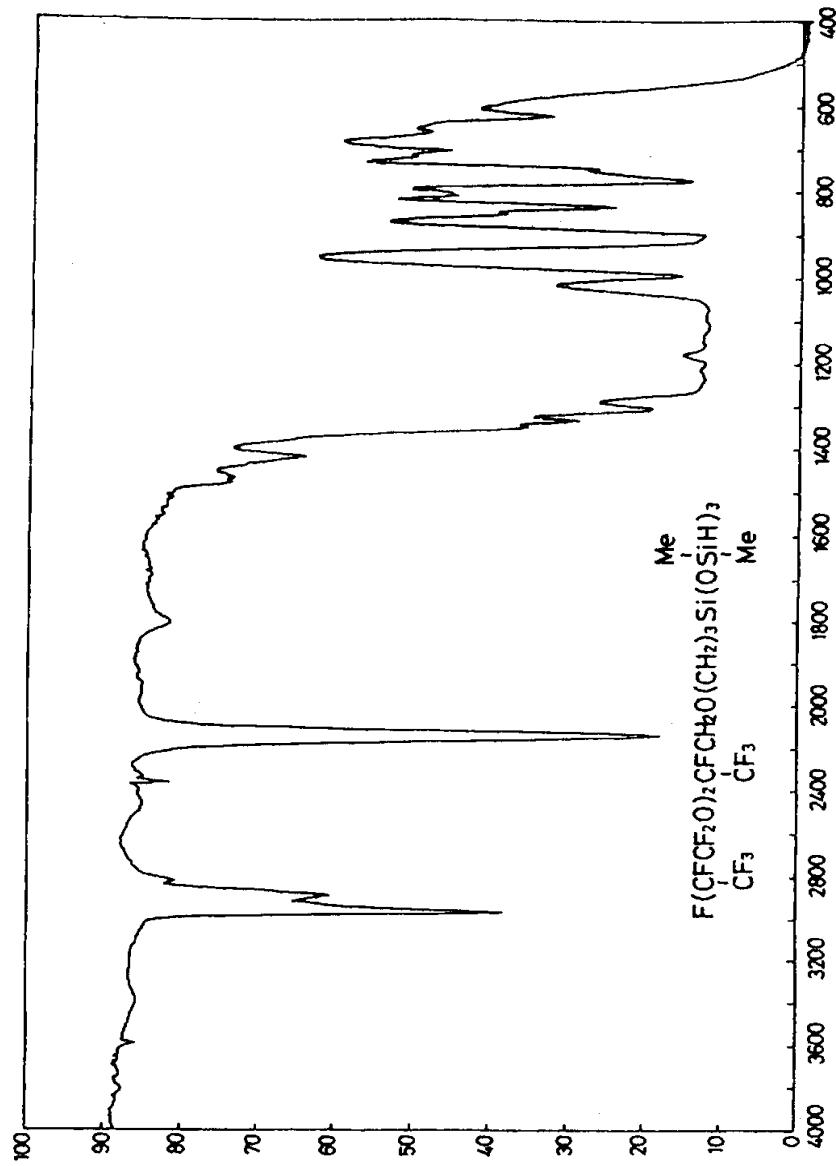
第 16 図



第 17 図



第18圖



手続補正書(自発)

平成3年1月22日

特許庁長官 聞

1. 事件の表示

平成1年特許願第339792号

2. 発明の名称

水素シロキサンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒101 東京都千代田区神田神保町1-2-3
水野ビル6F ☎(03)3219-6741

氏名 弁理士 (8430) 岩見谷 周志

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄並びに図面

8. 補正の内容

〔I〕 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

〔II〕 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(1) 明細書第3頁第11行の「酸平衡による方法」との記載を「酸を用いる平衡化反応による方法」と補正する。

(2) 明細書第3頁第13行の

「酸平衡によるものとして、」との記載を「酸による平衡化によるものとして、」と補正する。

(3) 下記(a)～(b)の

「酸触媒」との記載を「酸触媒」と補正する。(a) 明細書の第3頁末行
(b) 明細書の第4頁第6行目

2

(4) 下記(c)～(h)の

「平衡反応」との記載を
「平衡化反応」と補正する。

(c) 明細書の第4頁第1行目

(d) 明細書の第4頁第9行目

(e) 明細書の第5頁第4行目

(f) 明細書の第5頁第7行目

(g) 明細書の第6頁第17行目

(h) 明細書の第10頁第5行目

(5) 下記(i)～(j)の

「酸の存在下で」との記載を
「水と酸の存在下で」と補正する。

(i) 明細書の第6頁第7行目

(j) 明細書の第9頁第10行目

(6) 下記(k)～(l)の

「生成」との記載を
「副生」と補正する。

(k) 明細書の第14頁第4行目

(l) 明細書の第14頁第5行目

(7) 明細書第15頁末行の

「Bnは」との記載を
「Bnは」と補正する。

(8) 明細書第16頁第2表中、実施例No.13 のRの欄における、

「n-C₄H₉」との記載を
「n-C₄H₉」と補正する。

(9) 明細書第16頁第2表中、実施例No.16 のRの欄における、

「C₆F₅-CH₂CH₂」との記載を
「C₆F₅-CH₂CH₂」と補正する。

(II) 図面

(1) 図面を別紙のとおりに補正する。

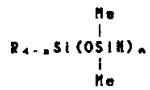
3

4

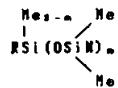
〔別紙〕

特許請求の範囲(補正後)

① 下記一般式、



あるいは、



前記式中、

Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、
フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の
炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに
同一でも異なっていてもよく、

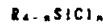
Meは、メチル基を示し、

nは、1乃至3の整数を示し、

mは、1または2の整数を示す、

で表される水素シロキサンの製造方法であって、

下記一般式、



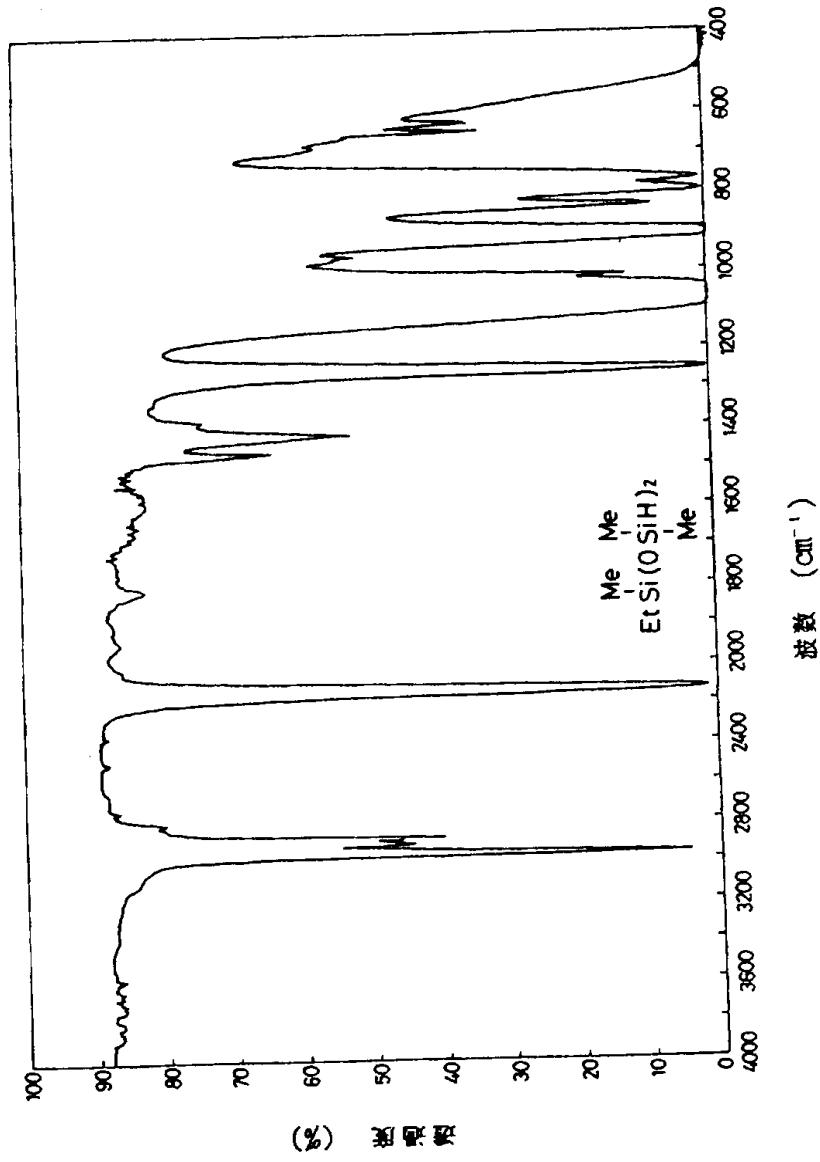
あるいは、



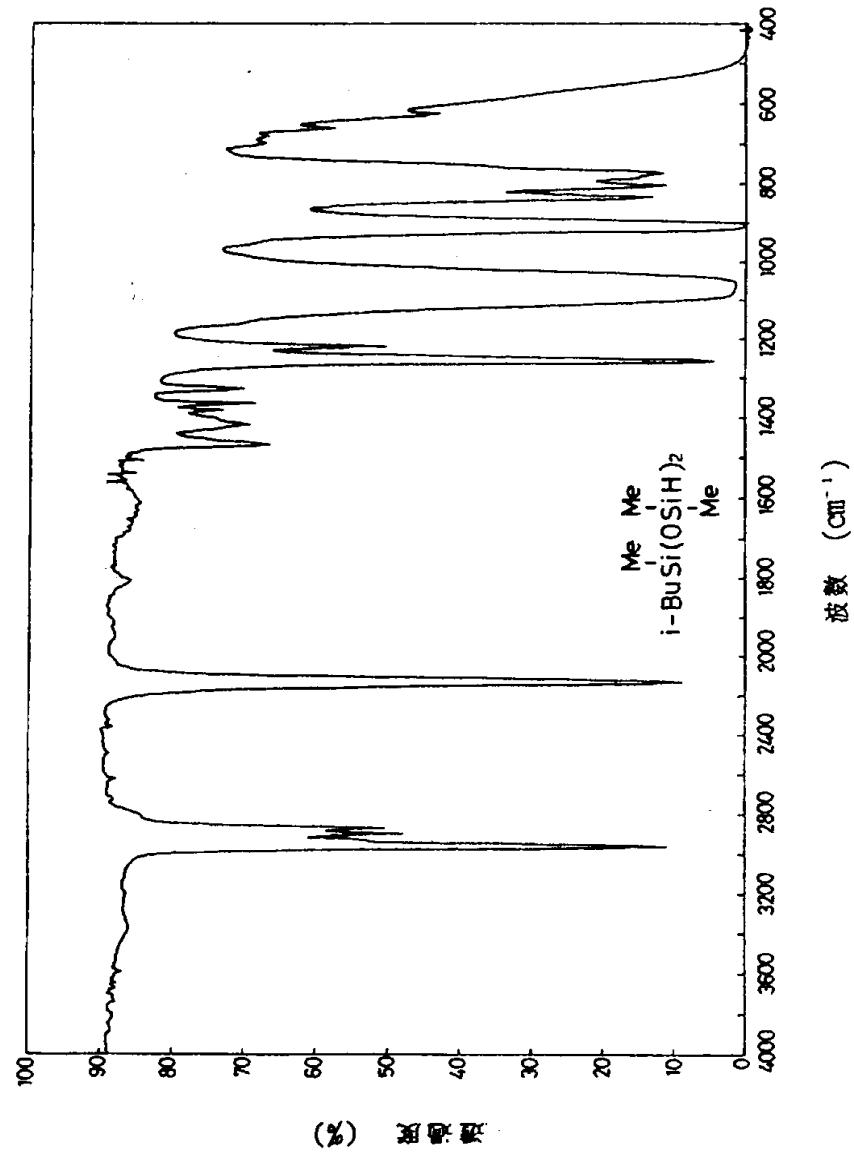
(前記式中、R、Me、及びmは、前述した意味
を表す。)

で表されるクロルシランと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを、水と酸の存在下で30
℃以下の温度で反応させることを特徴とする方法。1

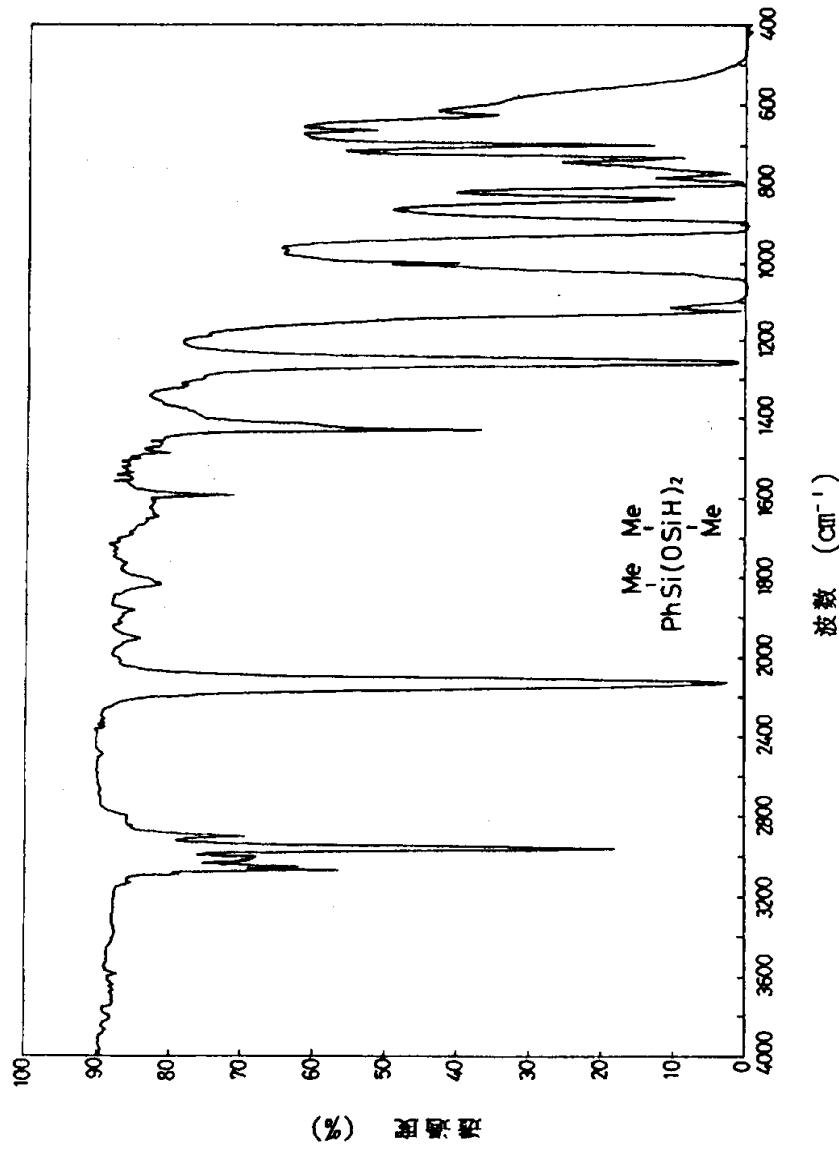
第1圖



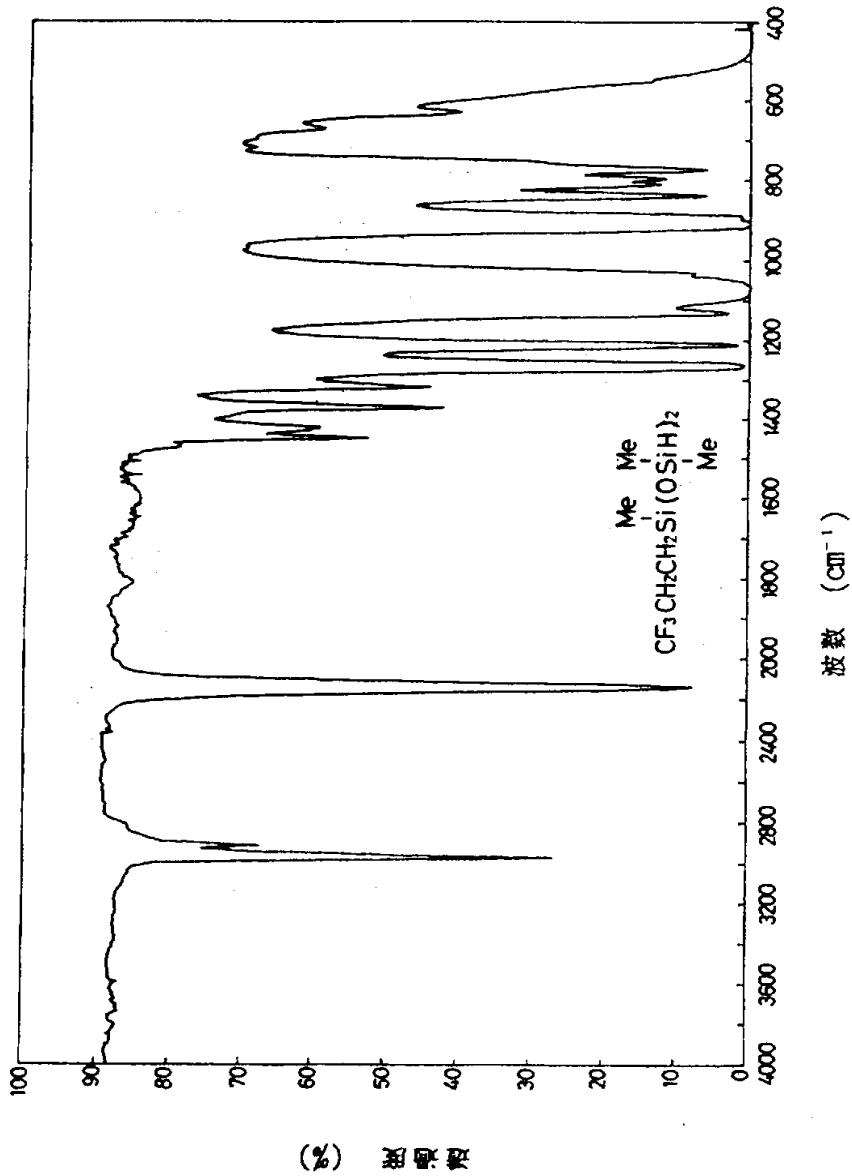
第2図



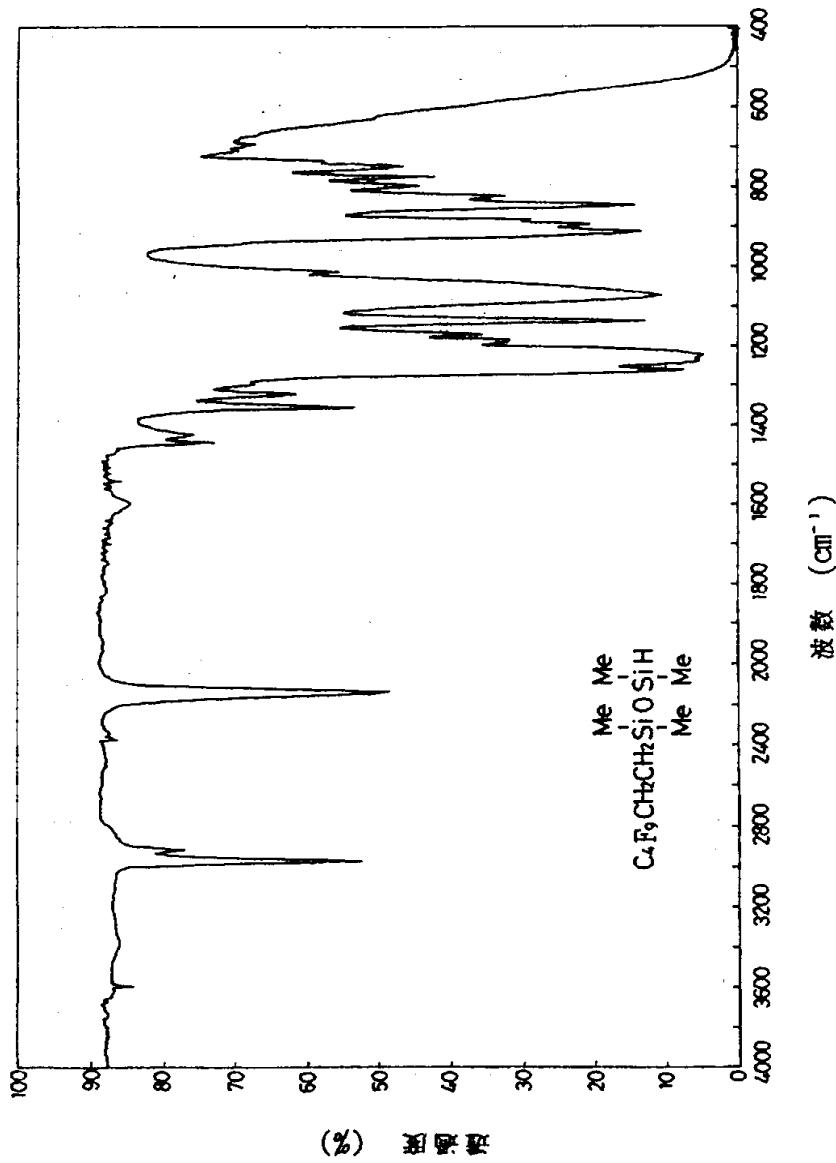
第3図



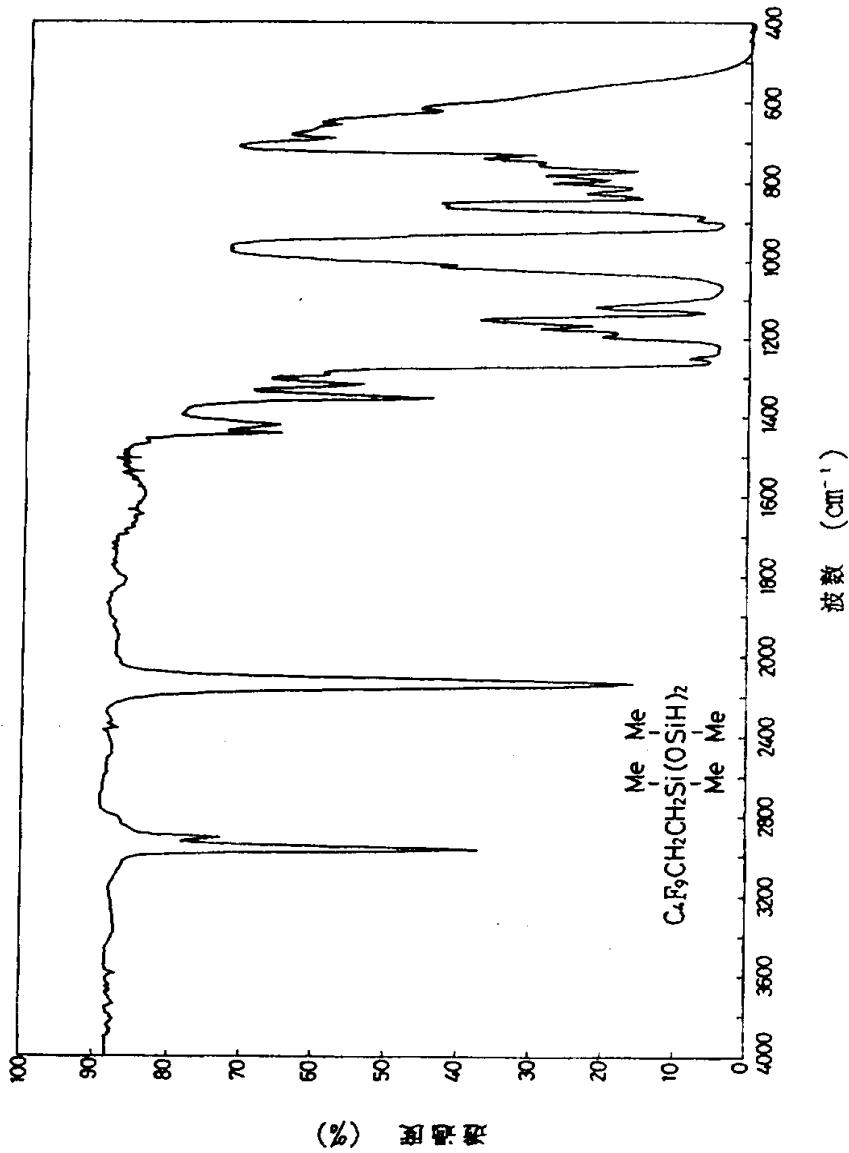
第4図



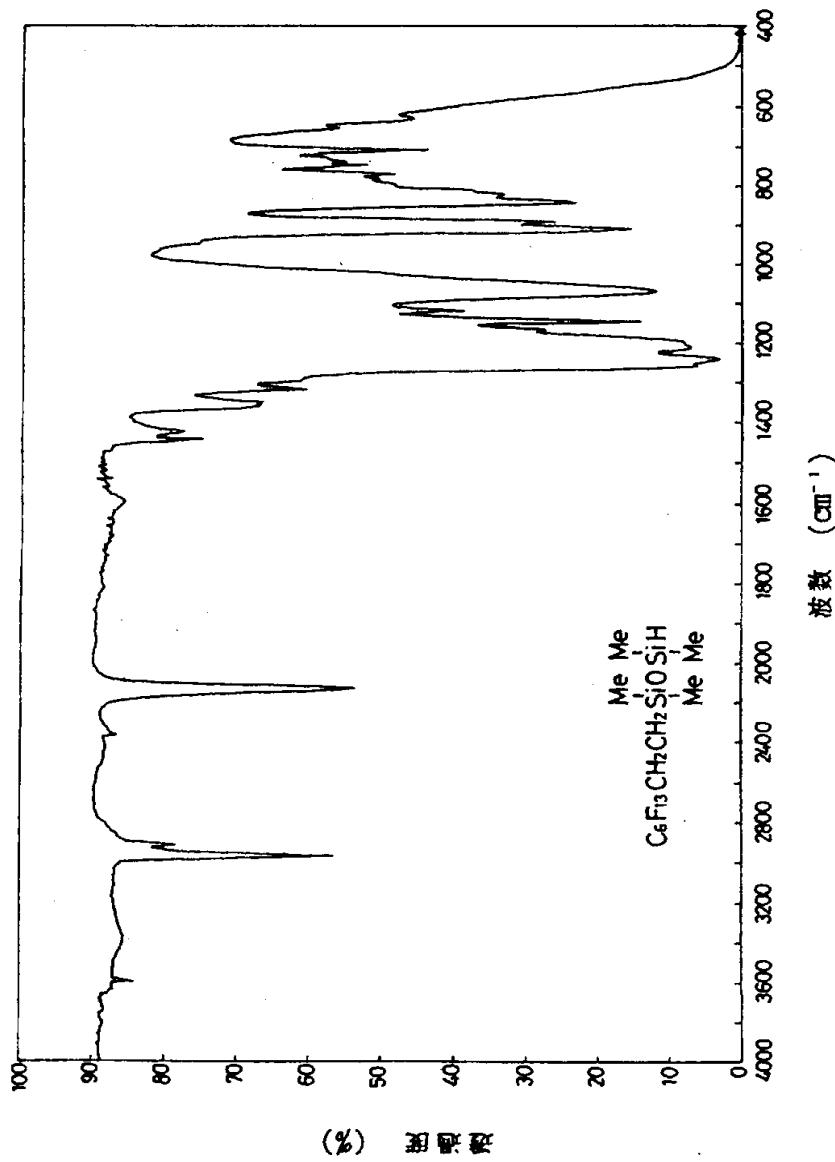
第5図



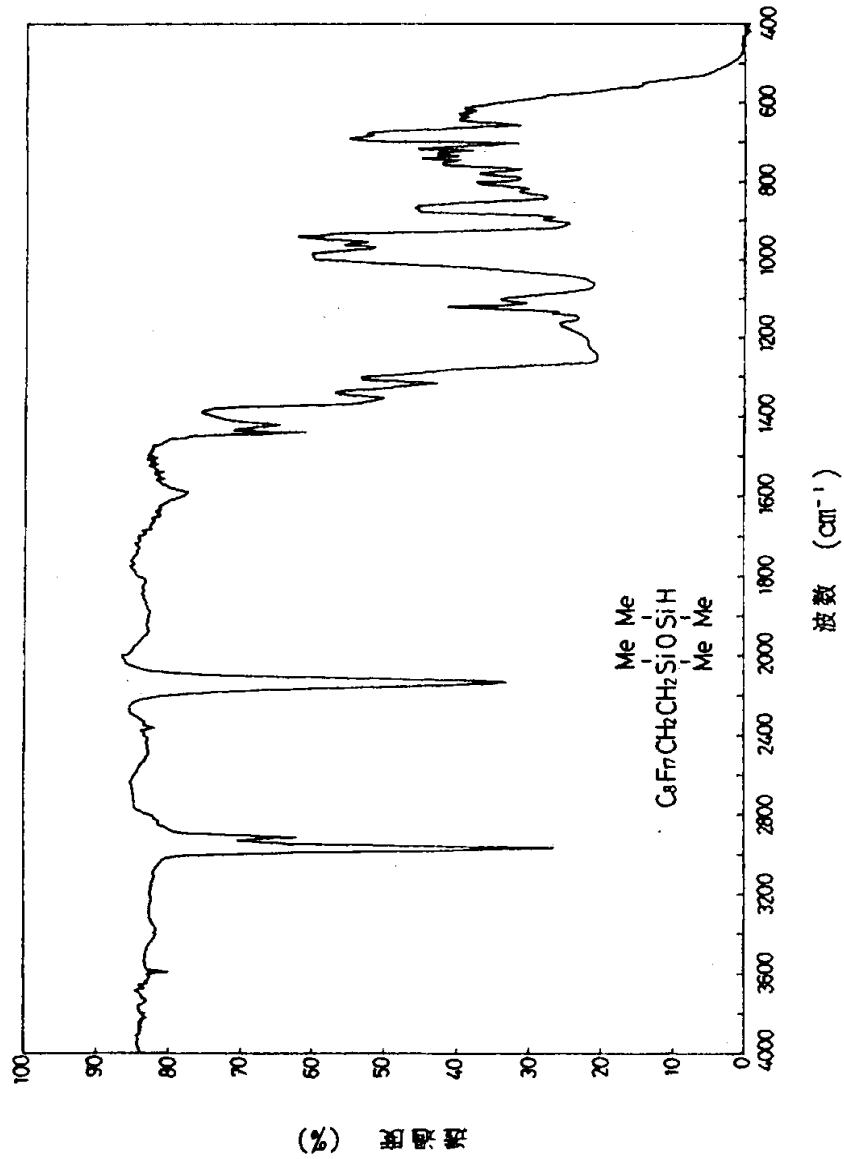
第6圖



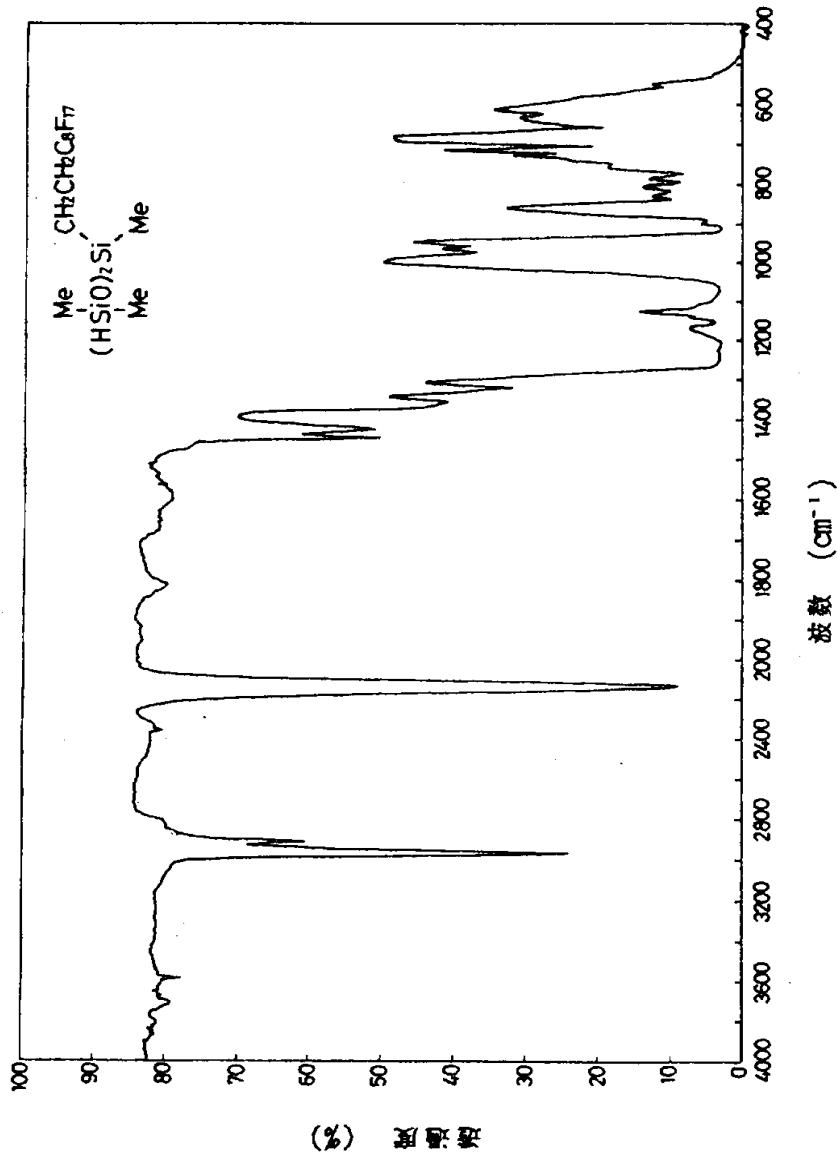
第7図



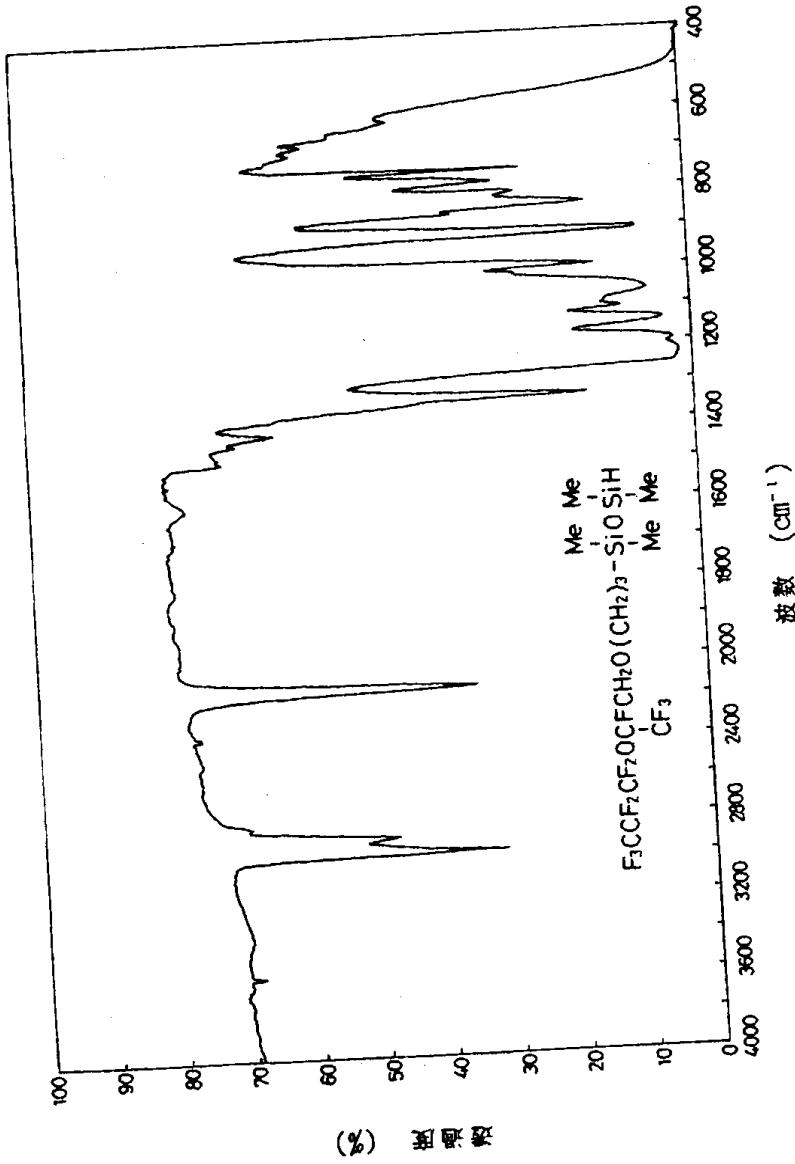
第 8 図



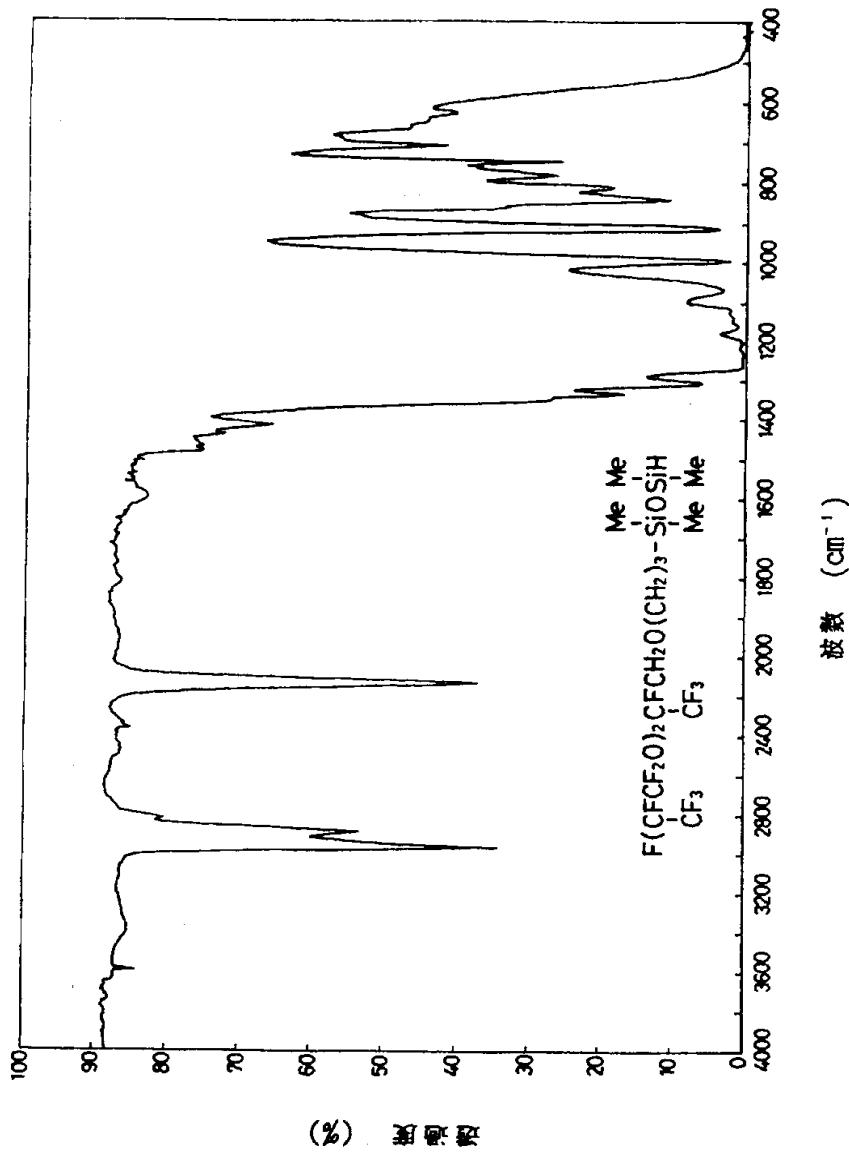
第9図



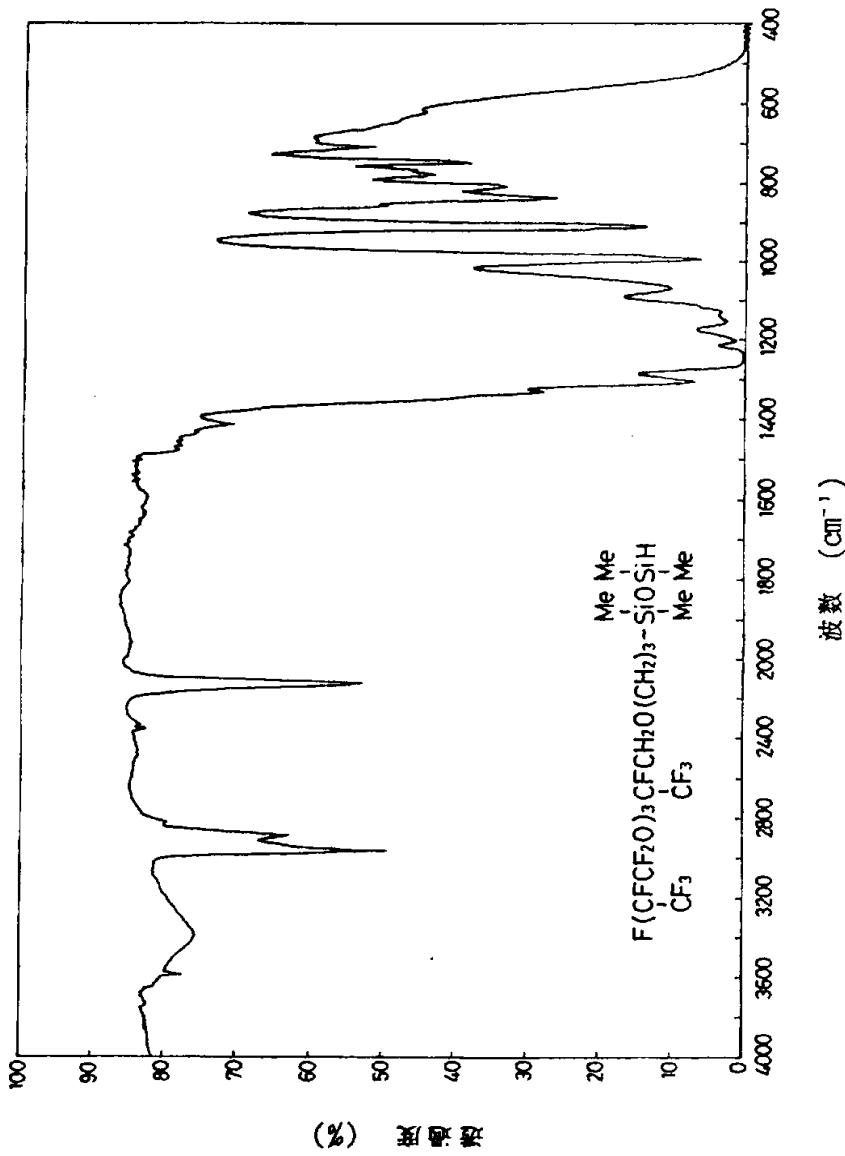
第 10 図



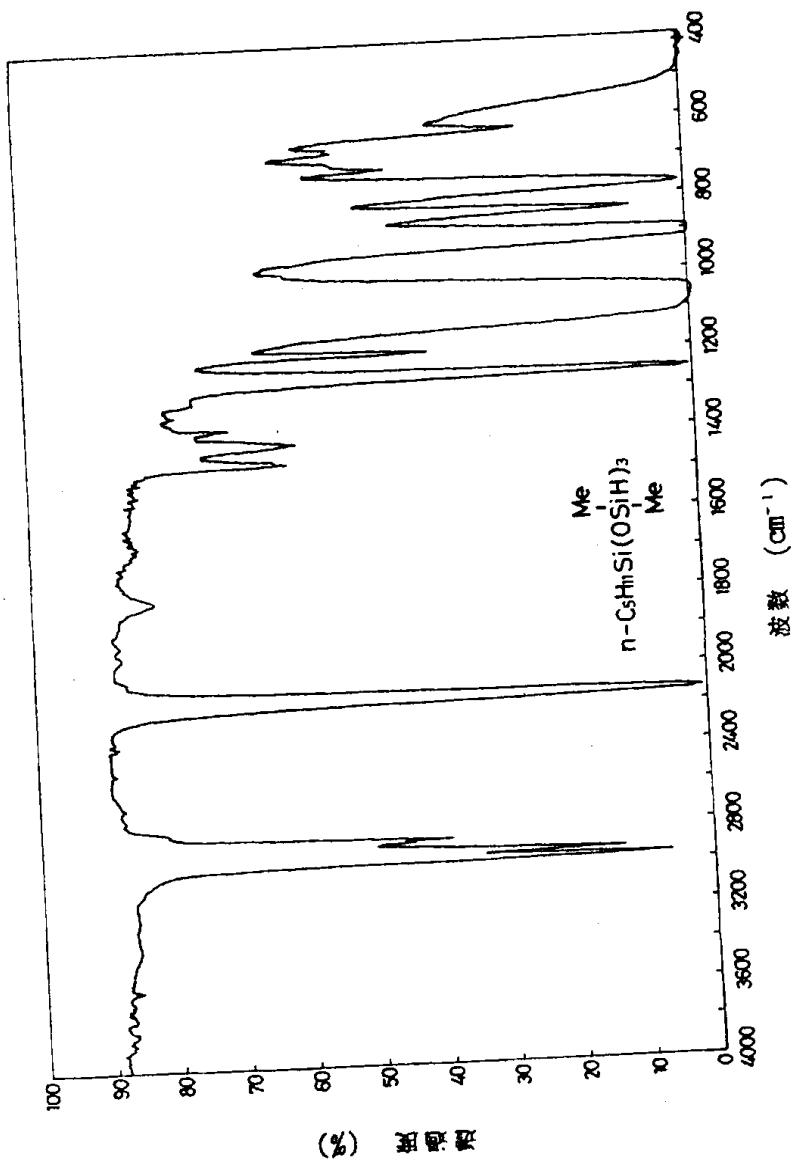
第 11 図



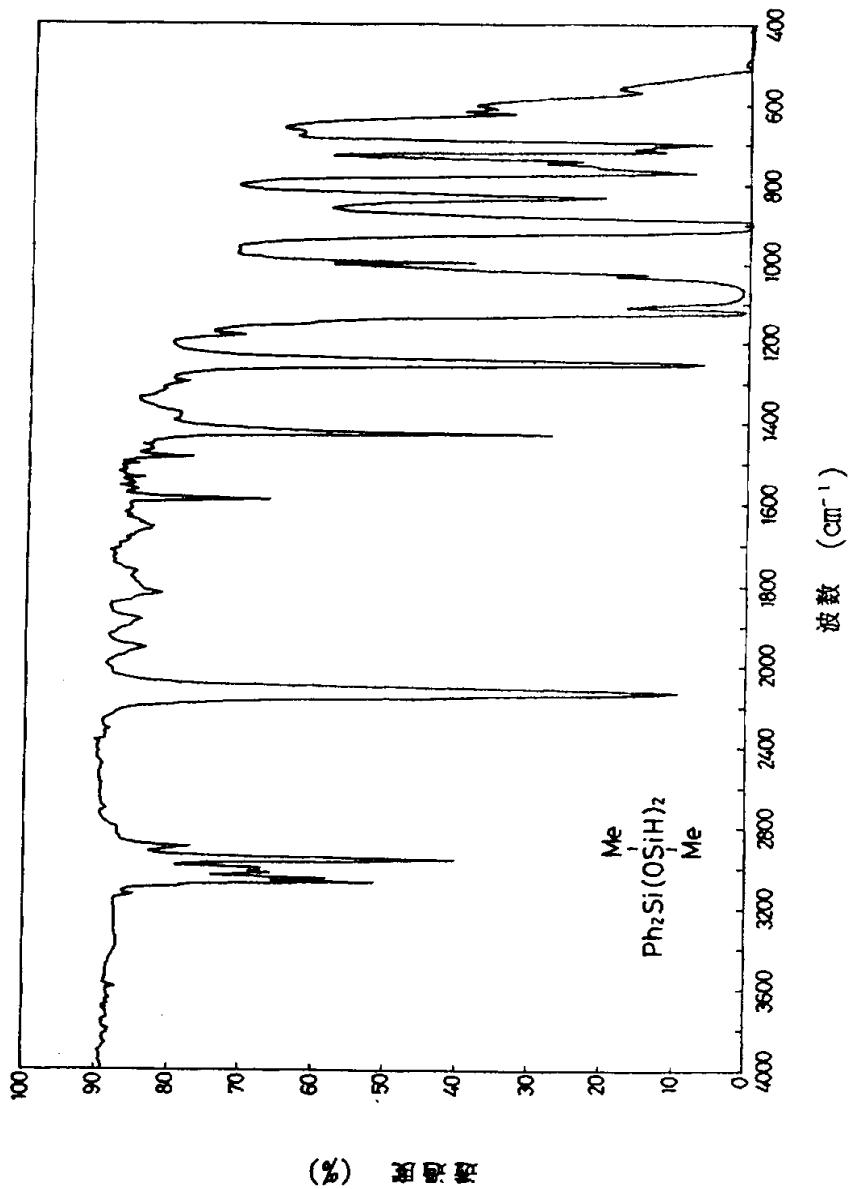
第12図



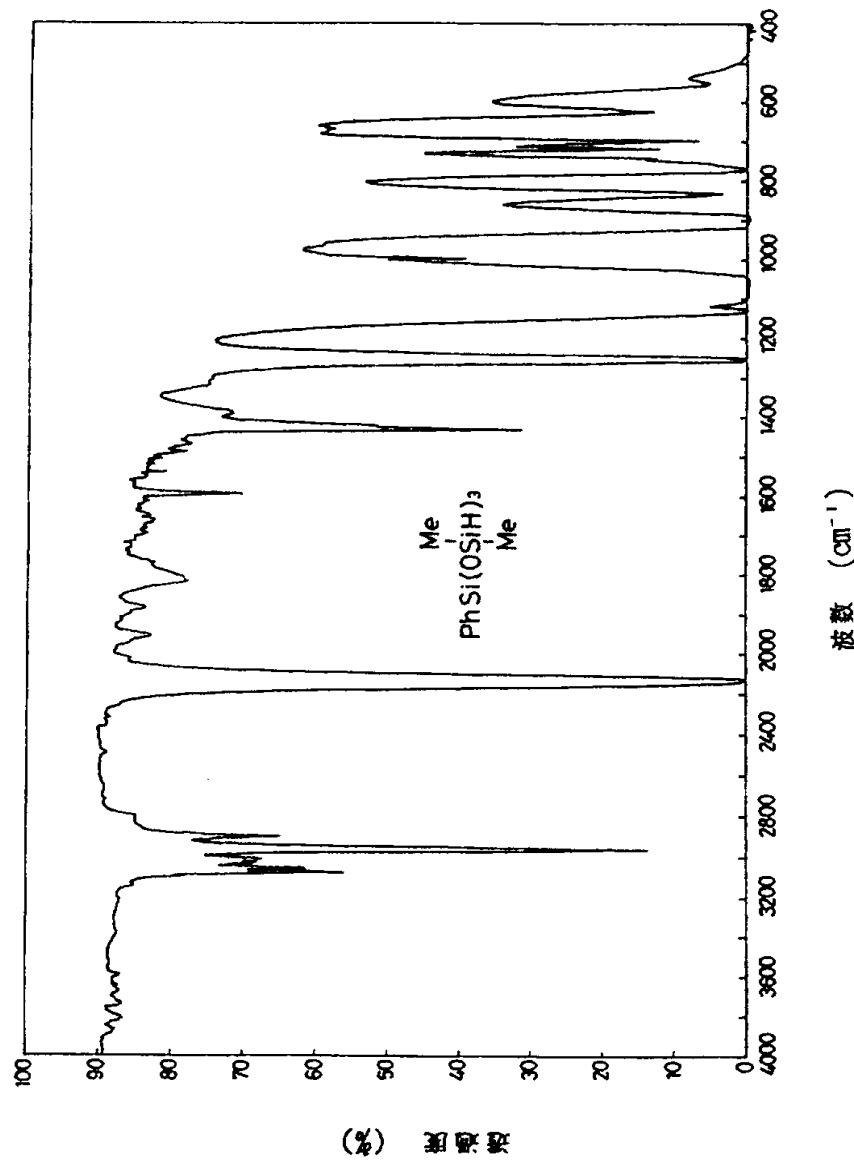
第 13 圖



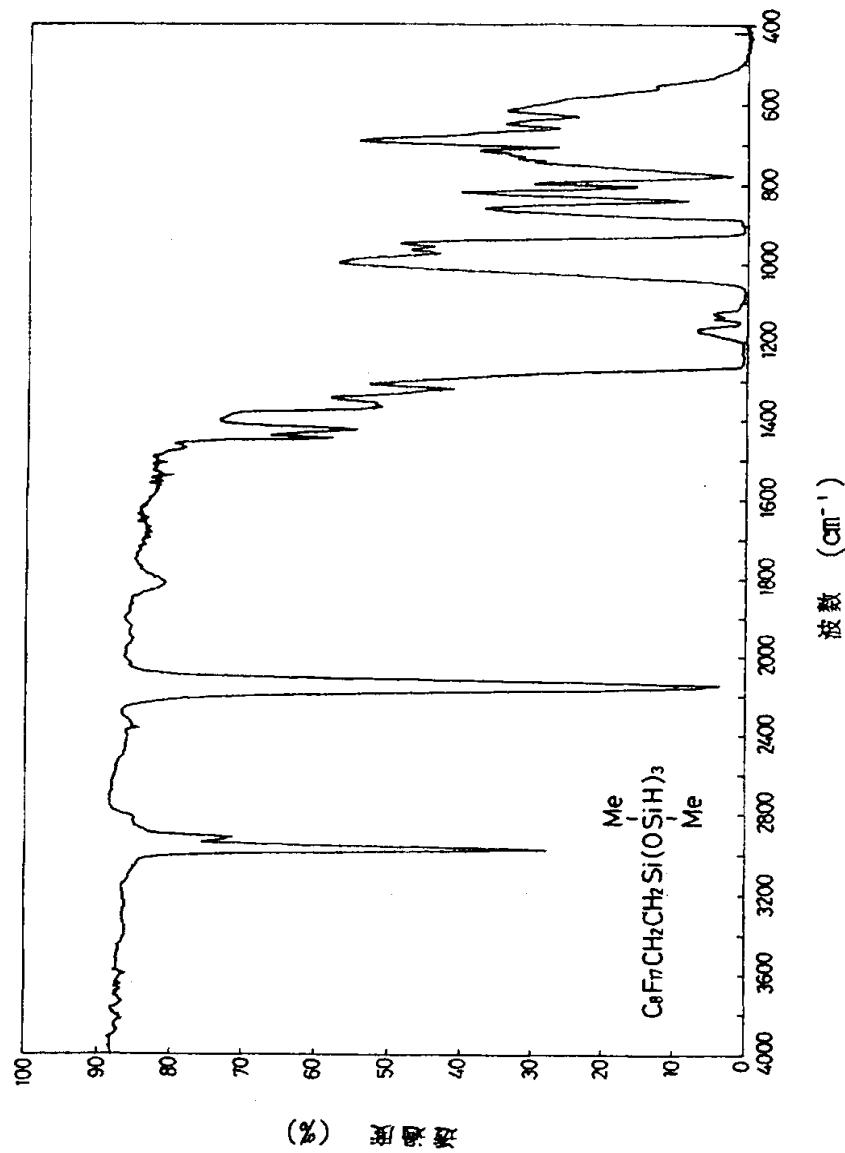
第 14 図



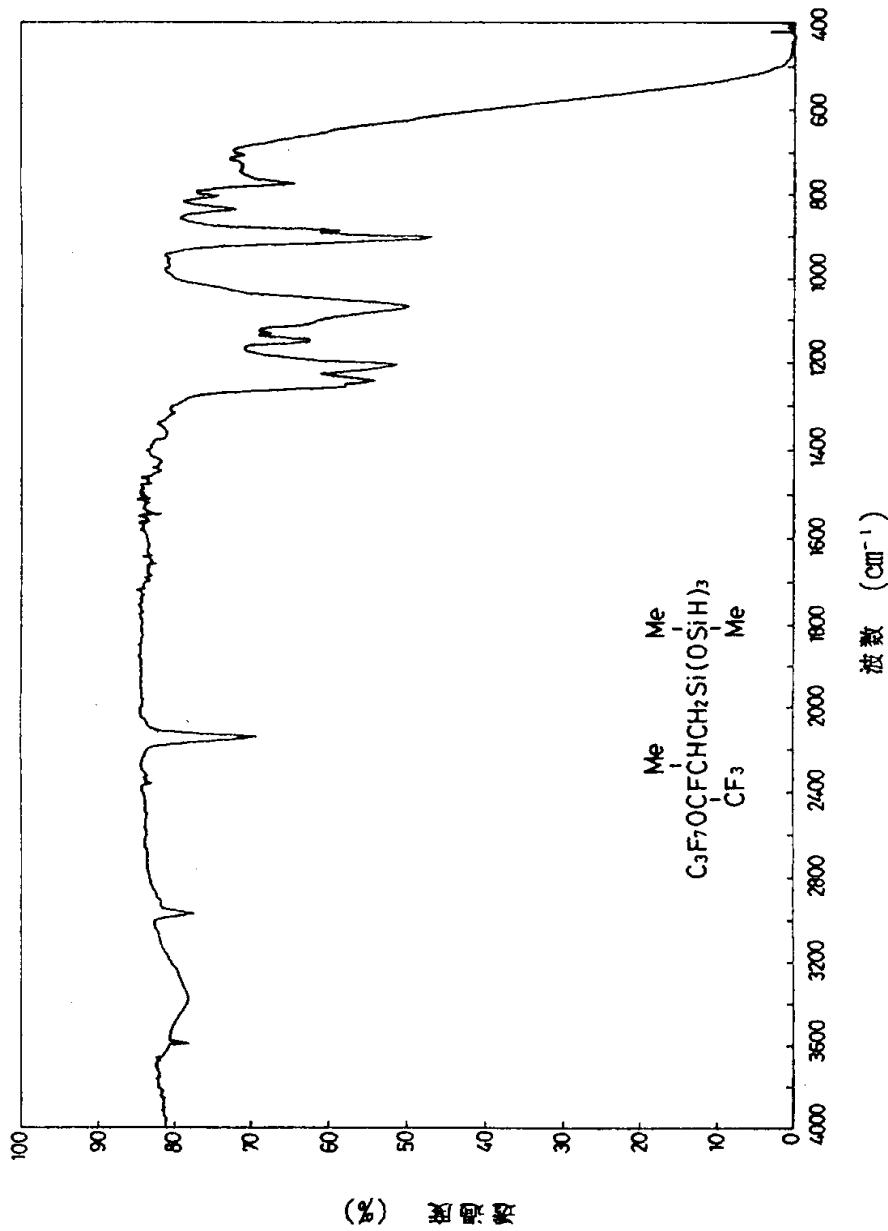
第 15 図



第 16 図



第 17 図



第 18 図

